Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT (BERLIN-DAHLEM) P. DEBYE (BERLIN-DAHLEM) F. K. DRESCHER-KADEN (GÖTTINGEN) H. v. FICKER (BERLIN) R. GRAMMEL (STUTTGART)

O. HAHN (BERLIN-DAHLEM) M. HARTMANN (BERLIN-DAHLEM) F. KÖGL (UTRECHT) M. v. LAUE (BERLIN) E. v. d. PAHLEN (POTSDAM)

F. SAUERBRUCH (BERLIN) H. SPEMANN (FREIBURG I. BR.) H. STILLE (BERLIN) F. v. WETTSTEIN (BERLIN-DAHLEM)

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND

ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 42 (SEITE 673—688) 15. OKTOBER 1937 25. JAHRGANG

INHALT:

Über Cellulose, Stärke und Glycogen. Von H. STAUDINGER, Freiburg i. Br. (Mit 4 Figuren) . . . 673

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Hormonale Kontrolle der Puppariumbildung bei Fliegen. Von ERNST HADORN, Rochester N.Y. 681

Zur chemischen Bestimmung des Vitamins B_1 (Aneurin). Von H. WILLSTAEDT, Uppsala 682

Ein Übergang aus der Androstan-Reihe in die Pregnan-Reihe. Von J. KATHOL, W. LOGEMANN und A. SERINI, Berlin 682

Oestrogene Stoffe als Nebenprodukte bei der Entmethylierung von Anethol. Von A. SERINI und K. STEINRUCK, Berlin 682

BESPRECHUNGEN:

COLERUS, EGMONT, Von Pythagoras bis Hilbert. Die Epochen der Mathematik und ihre Baumeister. Geschichte der Mathematik für jedermann. (Ref.: O. Neugebauer) 683

GATTERER, A., und J. JUNKES, Atlas der Restlinien von 30 chemischen Elementen. (Ref.: W. Grotrian) 684

LÖWE, F., Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente. (2. Auflage des Atlas der letzten Linien.) (Ref.: Walther Gerlach) . . . 685

BRIQUET (†), JOHN, Internationale Regeln der Botanischen Nomenklatur. (Angenommen von den internationalen Botanischen Kongressen zu Wien, 1905, Brüssel 1910 und Cambridge 1930.) (Ref.: W. Lerche) 685

Die Lebensbedingungen der Ackerunkräuter. Von C. SCHRÖTER 685

Die hochmolekularen organischen Verbindungen

Kautschuk und Cellulose

Von

Dr. phil. **Hermann Staudinger**

o. Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

Mit 113 Abbildungen. XV, 540 Seiten. 1932. RM 49.60; gebunden RM 52.—

... Dieses Buch enthält aber nicht nur die Entwicklung der synthetischen Hochpolymeren als Wissenschaft, sondern es gibt uns auch das Bewußtsein, daß die deutsche Chemie heute eine Schule mehr hat als früher, nämlich eine Schar junger Chemiker, die mit der schwierigen Bearbeitung der Hochpolymeren auf das beste vertraut sind und diese Kenntnisse in ihrem Beruf verwerten können. Die systematische Erschließung des Gebietes der synthetischen Hochpolymeren, ihre Rückwirkung auf die Strukturforschung der Cellulose, des Kautschuks und der Proteine sowie die Gründung einer hochpolymeren Schule in Deutschland, das sind die allgemeinen Verdienste der Forschertätigkeit, deren Zusammenfassung in dem Staudingerschen Buch vorliegt ... Man merkt es der Darstellung an, daß sie unmittelbar einem lebendigen Laboratoriumsbetrieb entsprungen ist; die spezielle Substanz und ihre Eigenschaften stehen im Vordergrund des Interesses; die ungeheure Vielfältigkeit der Hochpolymeren ist ein anziehendes, aber auch erschwerendes Merkmal, und es bedarf einer kräftigen Hand, um den Faden nicht zu verlieren. Der Verfasser hat diese Hand, und wir müssen ihm in gleicher Weise dafür aufrichtig dankbar sein, daß er seine Untersuchungen durchgeführt und in dem vorliegenden Buch so ausführlich und gründlich dargestellt hat. Jeder, der das weite und schöne Gebiet der Hochpolymeren bearbeiten oder auch nur eingehend kennenlernen will, wird das vorliegende Buch mit bestem Erfolg als Führer und Lehrer benutzen.

„Die Naturwissenschaften"

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an

Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24, erbeten.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24
Fernsprecher: 21 81 11.

BEZUGSQUELLEN

ANALYSENWAAGEN

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

GLASTEILUNGEN

J. D. Möller G. m. b. H., Wedel/Holstein

MIKROSKOPE

Otto Himmler, Berlin N 24, Oranienburger Str. 65

MIKROSKOPISCHE HILFSMITTEL

Bernhard Halle Nachf., Berlin-Steglitz, Hubertusstraße 11: Polarisations-Optik

MIKROTOME

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

MINERALIEN UND GESTEINE

Mineralien-Niederlage der Staatl. Sächs. Bergakademie Freiberg/Sa.

PHYSIKALISCHE APPARATE

Berliner Physikalische Werkstätten G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstr. 8. Telegrammadr. Physik

SPEKTRALAPPARATE

Bernhard Halle Nachf., Berlin-Steglitz, Hubertusstraße 11: Spektral-Optik für d. sichtb. u. U-V-Gebiet

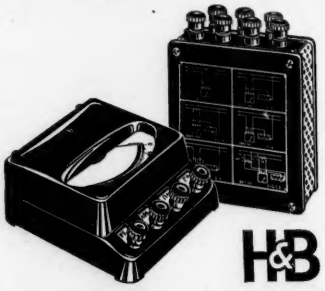
THEODOLITE

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

Liesegang
Projektionsapparate und Epidiaskope
Erhältlich in allen Ausführungen u. Preislagen
Ed. Liesegang, Düsseldorf
Postfach
Listen frei!

Hunderttausende Helfer stehen freiwillig in der Front des WHW. Selbstverständlich ist ihnen dieses Opfer!

Elektrische Meßgeräte
Tragbare Präzisionsgeräte in Isoliergehäuse
für Laboratorium, Prüffeld, Revision und Montage
Schalttafelgeräte anzeigend und schreibend
Meßbrücken und Kompensatoren.
Torsionswaagen zum Wägen kleinster Gewichte
HARTMANN & BRAUN A-G FRANKFURT/MAIN



DIE NATURWISSENSCHAFTEN

25. Jahrgang | 15. Oktober 1937 | Heft 42

Über Cellulose, Stärke und Glycogen[1, 2].

Von H. STAUDINGER, Freiburg i. Br.

1. Frühere Ansichten über den Bau der Polysaccharide.

Die drei in der Überschrift genannten Polysaccharide sind aus demselben Grundmolekül, nämlich aus Glukose, aufgebaut. Diese ist in der Cellulose β-glukosidisch, in der Stärke und dem Glycogen α-glukosidisch zu Makromolekülen gebunden. Die unterschiedliche Bindungsart gibt aber keine ausreichende Erklärung für die große Verschiedenheit im physikalischen und chemischen Verhalten der drei Polysaccharide; diese müssen vielmehr mit weiteren Eigenheiten im Bau und in der Größe der Makromoleküle zusammenhängen.

Die einfachste Annahme ist die, daß diese Polysaccharide Ketten von verschiedener Länge besitzen. Hiervon ging HAWORTH aus; er versuchte daher die Länge der Ketten durch Ermittlung einer charakteristischen Endgruppe derselben zu bestimmen. Dieses Verfahren hatte man bereits früher hauptsächlich bei Cellulose angewandt, um dadurch den Abbaugrad derselben durch Bestimmung der Kupferzahl zu ermitteln: Cellulosen mit kurzen Ketten haben eine höhere Kupferzahl als solche mit längeren, da der Anteil der aldehydischen Endgruppe am Gesamtmolekül im ersten Fall größer ist. HAWORTH und MACHEMER[3] bestimmten nun solche Endgruppen auf andere Weise; sie führten die Polysaccharide durch Verätherm in ihre Trimethyläther über und spalteten diese mit konzentrierter Salzsäure zu Glukosederivaten. Sie nahmen dabei an, daß je nach der Kettenlänge der Polysaccharide ein mehr oder weniger großer Gehalt an Tetramethylglukose, die aus dem endständigen Glukoserest entsteht, neben Trimethylglukose, die sich aus den Kettengliedern bildet, gefunden werden muß (vgl. Fig. 1). Bei der Spaltung von Trimethylcellulose wurde ein Gehalt von 0,5—1 % Tetramethylglukose gefunden und daraus der Schluß gezogen, daß die vorliegenden Trimethylcellulosen einen Polymerisationsgrad von mindestens 150—200 besitzen; dieses Ergebnis stand mit früheren Molekulargewichtsbestimmungen der Acetylcellulose, dem Ausgangsprodukt für die Trimethylcellulose, in guter Übereinstimmung[4]. Allerdings wird hiermit nur eine Mindestgröße für das Molekulargewicht der Cellulose ermittelt, da bei der technischen Darstellung der Acetylcellulose ein Abbau des Cellulosemoleküls erfolgt. Bei der Spaltung von Trimethylstärke und beim Trimethylglycogen wurde sehr viel mehr Tetramethylglukose erhalten: bei ersterem 5—7 %[1], bei letzterem 8 bis 10 %[2]. Dieses Resultat führte die Autoren zu der Annahme, daß diese Polysaccharide sehr viel kürzere Ketten als die Cellulose enthalten, und zwar sollten in den Kettenmolekülen der Stärke nur etwa 25 Glukosereste, im Glycogen 12—18 Glukosereste aneinandergereiht sein.

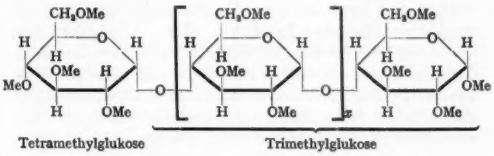


Fig. 1. Methylated amylose and amylopectin ($x = 25$). Methylated glycogen ($x = 12—18$).

Diese Annahme über die Kettenlängen von Stärke und Glycogen stand mit den allgemeinen Erfahrungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie[3] in gutem Einklang; denn nur eukolloide Stoffe mit sehr langen Fadenmolekülen zeigen besondere Festigkeitseigenschaften, wie sie z. B. die Cellulose besitzt, während kurzkettige hemikolloide Verbindungen pulvrig sind, wie Stärke und Glycogen. Die Viscosität der Lösungen von Stärke und Glycogen in Wasser oder Formamid ist weiter im Vergleich zu der gleichkonzentrierter Lösungen von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens niedrig. Dies sprach ebenfalls zugunsten eines kurzkettigen Baues dieser Stoffe, da die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Stoffen mit Fadenmolekülen gleicher Konstitution proportional mit der Kettenlänge ihrer Moleküle zunimmt[4].

Osmotische Bestimmungen an kolloiden Stärke- und Glycogenlösungen führten dagegen zu dem Ergebnis, daß das Gewicht der Kolloidteilchen in

[1] 170. Mitteil. 169. Mitteil. vgl. H. STAUDINGER, M. STAUDINGER u. E. SAUTER, Melliand Textilberichte 18, im Druck (1937).

[2] Vortrag, gehalten in dem Bezirksverein Oberhessen des Vereins Deutscher Chemiker in Gießen April 1937.

[3] J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 2270, 2372; vgl. auch W. N. HAWORTH: Die Konstitution der Kohlehydrate. Leipzig: Th. Steinkopff 1931.

[4] H. STAUDINGER u. H. FREUDENBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2331 (1930); Liebigs Ann. 501, 162 (1933).

[1] W. N. HAWORTH u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. (Lond.) **1935**, 1201, 1299.

[2] W. N. HAWORTH u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 2277; **1937**, 577.

[3] H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose. Berlin: Julius Springer 1932; im folgenden als „Buch" zitiert.

[4] H. STAUDINGER, Naturwiss. **22**, 65, 797 (1934) — Z. physik. Chem. (A) **153**, 391 (1931) — Buch, S. 52.

denselben sehr beträchtlich ist[1]. Deshalb wurde von vielen Forschern, auch von HAWORTH und seinen Mitarbeitern[2] angenommen, daß die großen Teilchen in diesen kolloiden Lösungen durch Zusammenlagern der relativ kleinen chemischen Moleküle, deren Größe sie nach der Endgruppenmethode bestimmt zu haben glaubten, entstanden seien. Die Kolloidteilchen in den Lösungen von Stärke und Glycogen wären darnach Molekülaggregate[3]. Solche Vorstellungen über die kolloide Natur Hochmolekularer waren früher allgemein verbreitet.

Die chemischen Untersuchungen führten aber zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen von Stärke und Glycogen in Wasser bzw. Formamid Makromoleküle sind[4], geradeso wie dies früher für Teilchen in den Lösungen von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens bewiesen war[5]. Die Makromoleküle dieser drei Polysaccharide haben einen sehr hohen Polymerisationsgrad, und zwar ist das Glycogen, das man früher für besonders niedermolekular ansah, das höchstmolekulare Produkt. Die weitgehenden Unterschiede im physikalischen Verhalten der drei Polysaccharide beruhen also nicht auf Verschiedenheiten in der Größe der Makromoleküle, sondern darauf, daß diese einen verschiedenen Bau und eine verschiedene Gestalt besitzen. Dieser letzte Faktor spielt in der makromolekularen Chemie eine besonders große Rolle[6]. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man Größe, Gestalt und Bau dieser Makromoleküle bestimmen kann.

2. Der makromolekulare Bau der Polysaccharide.

Der beste Weg zur Konstitutionsaufklärung eines organischen Stoffes, die schrittweise Synthese desselben, versagt bei Hochmolekularen; denn es ist mit den heutigen Methoden nicht möglich, etwa 2000 Glukosereste allmählich derart aneinanderzufügen, daß schließlich ein Makromolekül der Cellulose oder Stärke entsteht. Darum muß anders vorgegangen werden, um den Aufbau eines hochmolekularen Stoffes zu ermitteln.

Wie von allen Hochmolekularen, so existiert auch von diesen drei Polysacchariden nicht ein Produkt, sondern eine Reihe Polymerhomologer, die das gleiche Bauprinzip haben und sich nur durch die verschiedene Anzahl von Glukoseresten unterscheiden, die das Makromolekül aufbauen. In einer solchen polymerhomologen Reihe[1] ändern sich physikalische Eigenschaften ihrer Vertreter[2], wie z. B. ihre Festigkeit oder die Viscosität ihrer gleichkonzentrierten Lösungen in gesetzmäßiger Weise, wenn es sich um Stoffe mit Fadenmolekülen handelt. Durch das Studium solcher Reihen ergeben sich bereits Schlüsse auf den Aufbau ihrer höchsten Glieder.

Man kann nun einzelne Vertreter dieser polymerhomologen Reihen in Derivate, z. B. in Acetate überführen, ohne daß sich dabei ihr Polymerisationsgrad ändert; man kann hier also ähnliche Umsetzungen vornehmen, wie z. B. bei der Überführung von Rohrzucker in sein Octoacetat. Man kann ferner aus diesen Derivaten die Ausgangsprodukte von gleichem Polymerisationsgrad und mit gleichen Eigenschaften unverändert zurückerhalten. Solche Produkte gleichen Polymerisationsgrades, die verschiedene Substituenten tragen, werden als polymeranaloge Produkte bezeichnet[3]. So kann man Stärken verschiedenen Polymerisationsgrades in polymeranaloge Stärkeacetate verwandeln und aus diesen die Ausgangsprodukte durch Verseifen zurückgewinnen, ebenso kann man die Stärkeacetate in Methyläther überführen, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert.

Tabelle 1. Überführung von polymerhomologen Stärken in polymeranaloge Produkte[4].

Polymerisationsgrade der			
Stärken	Stärketriacetate	Stärken aus Triacetaten durch Verseifung	Methylstärken aus Triacetaten
185	190	185	200
380	390	—	—
560	540	570	590
940	960	870	—

Gegenüber diesen chemischen Umsetzungen sind die Makromoleküle auffallenderweise so stabil, daß nicht einmal die Drehwerte der Produkte dabei verändert werden: die aus den Stärkeacetaten isolierten Stärken haben dieselben Drehwerte wie die Ausgangsprodukte.

[1] Vgl. vor allem die Zusammenstellung M. SAMEC: Kolloidchemie der Stärke; BILTZ, Z. physik. Chem. **83**, 625 (1913) — Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1532 (1913); O. LAMM, Kolloid-Z. **69**, 44 (1934).

[2] W. N. HAWORTH, Chem. and Ind. **1935**, 865; vgl. auch D. K. BAIRD u. E. L. HIRST, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 1201.

[3] M. SAMEC bezeichnet die Teilchengewichte von Stärke als Molatgewichte und meint damit das Gewicht von Molekülaggregaten.

[4] H. STAUDINGER u. H. EILERS, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1936); H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **527**, 195 (1937).

[5] H. STAUDINGER u. O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930) — Naturwiss. **22**, 797 (1934); Buch, S. 446.

[6] H. STAUDINGER, Helv. chim. Acta **15**, 218 (1932); Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[1] Über polymerhomologe Reihen vgl. H. STAUDINGER, Naturwiss. **22**, 65 (1934).

[2] Bei allen diesen Produkten hat man es also nicht mit einheitlichen, sondern nur polymereinheitlichen Produkten zu tun. Ob die native Cellulose, die native Stärke und das native Glykogen Makromoleküle einer einzigen Größe enthalten, ist noch unentschieden. Die aus den Naturprodukten durch Reinigen und Ausfällen erhaltenen Laboratoriumspräparate sind alle mehr oder weniger abgebaut, und bestehen deshalb aus einem Gemisch von Polymerhomologen.

[3] H. STAUDINGER u. H. SCHOLZ, Ber. dtsch. Chem. Ges. **67**, 84 (1934).

[4] H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **527**, 222 (1937).

Tabelle 2. Drehwerte polymerhomologer Stärken und ihrer Acetate.

Nummer des Produktes	Durchschnittspolymerisationsgrad	Stärken in Formamid $[\alpha]_{7000}$ in Grad	Stärketriacetate in Chloroform $[\alpha]_{7000}$ in Grad	Stärken aus Triacetaten durch Verseifung in Formamid $[\alpha]_{7000}$ in Grad
I	940	216	180	215
II	560	206	176	207
IV	190	196	167	196

An einer Reihe polymeranaloger Glycogene[1] lassen sich dieselben Versuche durchführen; sie lassen sich in die Acetate überführen und aus den Acetaten die Ausgangsprodukte zurückerhalten.

Tabelle 3. Überführung von polymerhomologen Glycogenen in polymeranaloge Produkte.

Glycogene	Polymerisationsgrade der Glycogentriacetate	Glycogene aus Triacetaten durch Verseifung
410	400	410
1750	1700	1730
5000	5300	5300

Die Drehwerte der Glycogene werden dabei ebenfalls nicht verändert.

Tabelle 4. Drehwerte polymerhomologer Glycogene und ihrer Acetate.

Durchschnittspolymerisationsgrad	Glycogene in Formamid $[\alpha]_D$ in Grad	Glycogentriacetate in Chloroform $[\alpha]_D$ in Grad	Glycogene, aus Triacetaten durch Verseifung in Formamid $[\alpha]_D$ in Grad
5000	198	160	200
1700	200	156	198
400	200	150	198

Bei den genannten Versuchen wurde der Polymerisationsgrad der Polysaccharide durch osmotische Bestimmungen in Formamidlösung festgestellt, der der Acetate in Aceton oder Chloroform. Es wurde dabei zur Bestimmung des Molekulargewichts die übliche Methode benutzt. Auch Cellulose[2] läßt sich in polymeranaloge Acetate verwandeln und aus diesen wieder als Cellulose zurückgewinnen, wie sich aus osmotischen Messungen, verbunden mit viscosimetrischen Untersuchungen, ergibt.

Tabelle 5. Überführung von polymerhomologer Cellulose in polymeranaloge Produkte.

Ausgangscellulosen	Polymerisationsgrade der Cellulosetriacetate	Cellulose aus Triacetaten durch Verseifung
190	170	—
250	250	—
500	500	490
770	790	780
1050	970	955
1210	1180	1175
1600	1600	1650

[1] H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **530**, 1 (1937).

[2] H. STAUDINGER u. O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930). — H. STAUDINGER u. H. SCHOLZ, Buch, S. 483. — H. STAUDINGER u. G. DAUMILLER, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).

Ebenso kann man Cellulose durch Nitrieren bei besonders vorsichtiger Arbeitsweise in Nitrate überführen, die ungefähr denselben Polymerisationsgrad besitzen, wie die Ausgangscellulosen[1]. Die Verseifung der Nitrate zu den Ausgangscellulosen ist allerdings hier nicht möglich, da dabei die Moleküle weitgehend oxydativ abgebaut oder sogar ganz zerstört werden, wie z. B. beim Verseifen mit alkoholischem Kali.

Tabelle 6. Überführung von polymerhomologen Cellulosen in polymeranaloge Nitrate.

Polymerisationsgrad der Cellulose	Polymerisationsgrad der Nitrocellulose
76	77
186	170
254	220
450	440
716	670
1540	1360
2000	1820

Aus der Tatsache, daß sich der Polymerisationsgrad bei den angeführten chemischen Umsetzungen nicht ändert, geht hervor, daß die Glukosereste in den Kolloidteilchen durch Hauptvalenzen gebunden sind. *Die Kolloidteilchen sind danach Makromoleküle.* Wenn dieselben entsprechend früheren Annahmen Micellen wären und durch Zusammenlagern von zahlreichen relativ kurzkettigen Molekülen durch VAN DER WAALSsche Kräfte oder Nebenvalenzen entstanden wären, dann würden sie bei solchen chemischen Eingriffen Veränderungen in ihrer Größe erleiden; denn die Micellarkräfte[2] der freien Polysaccharidmoleküle sind von denen ihrer Acetate weitgehend unterschieden. Deshalb müßte die Stabilität und damit die Größe von Micellen, die aus solch kleineren Ketten der freien Polysaccharide aufgebaut wären, verschieden von solchen sein, die aus Ketten ihrer Acetate entstanden wären. Die Überführung dieser Polysaccharide in polymeranaloge Produkte durch chemische Umsetzungen beweist also ihren makromolekularen Bau[3].

3. *Molekulargewichtsbestimmungen.*

Durch physikalische Methoden läßt sich die Zahl und damit das Gewicht der Teilchen in einer

[1] Versuche von R. MOHR.

[2] W. DUNKEL, Z. physik. Chem. (A) **138**, 42 (1928). K. H. MEYER, Z. angew. Chem. **41**, 943 (1928).

[3] Die Überführung der Polysaccharide in polymeranaloge Produkte muß natürlich mit besonderen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden, da ihre Makromoleküle sehr leicht durch Luftsauerstoff in alkalischem Medium abgebaut werden, und zwar um so leichter, je größer sie sind. Da sehr geringe Mengen von Sauerstoff genügen, um ein großes Makromolekül in zwei kleinere zu spalten, so müssen die geringen Mengen von Luftsauerstoff, die im Lösungsmittel enthalten sind, vorher durch Destillation im Stickstoffstrom entfernt werden. Nur bei Arbeiten unter solchen Vorsichtsmaßnahmen sind die in den Tabellen niedergelegten Resultate zu erhalten.

Lösung bestimmen. Die so erhaltenen Teilchengewichte, auf $H = 1$ bezogen, können erst nach chemischen Untersuchungen, die über den Aufbau der Teilchen Aufschluß geben, als Molekulargewichte im chemischen Sinne angesprochen werden[1]. Im Gebiet der organischen Chemie wird unter *Molekulargewicht* nur *die Größe* verstanden, die *im chemischen Sinne* als solche definiert ist, nicht dagegen das Teilchengewicht, das sich durch physikalische Methoden ergibt. Als normales Molekül gilt dabei die Summe aller Atome, die durch Hauptvalenzen verbunden sind. Da sich niedermolekulare organische Substanzen beim Auflösen meistens molekular dispergieren, so steht in der Regel das Teilchengewicht mit dem chemischen Molekulargewicht in Übereinstimmung, und beide Methoden ergänzen sich: die eine kann die Bestätigung dafür liefern, daß die andere zu zutreffenden Aussagen gelangt ist. In manchen Fällen aber, z. B. bei kolloiden Farbstoffen[2] oder bei Seifen, sind die Teilchengewichte die Gewichte von Micellen, die ein vielfaches der chemischen Molekulargewichte darstellen. Auch in Lösungen der Fettsäuren liegen nicht einfache normale Moleküle, sondern coordinative Moleküle vor. *Darauf sei immer wieder hingewiesen, denn gerade die Tatsache, daß die chemischen Molekulargewichte mitunter nicht identisch mit den Teilchengewichten sind, führte zu mancher Unklarheit:* so hat man z. B. bei den Farbstoffen die Micellgewichte in den kolloiden Farbstofflösungen als Molekulargewichte bezeichnet[2] und in anderen Fällen, wie bei den Hochmolekularen, die Molekulargewichte als Micellgewichte angesehen.

Nach den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten chemischen Untersuchungen sind die Teilchen in Lösungen der Polysaccharide Makromoleküle. Bestimmt man also in Lösungen dieser Stoffe ihr Teilchengewicht, so sind diese Gewichte die Molekulargewichte.

Was nun die Methodik anbelangt, so versagen bei Hochmolekularen die bei niedermolekularen organischen Verbindungen meist angewandten Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts, nämlich die Methode der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung, weil die Effekte zu klein sind; bei der kryoskopischen Methode treten dazu häufig noch anormale Erscheinungen auf, die heute noch keine Erklärung finden; so ist die Gefrierpunktsdepression von Lösungen der Celluloseacetate in Eisessig anormal groß. Gleiches findet man auch bei Lösungen von Polyanetholen in Naphthalin[3]. Zu Molekulargewichtsbestimmungen hochmolekularer Polysaccharide und ihrer Derivate wurde daher einmal die osmotische Methode benutzt[1], die hierzu besonders ausgebaut werden mußte[2]. Denn bei Hochmolekularen tritt die bekannte Erscheinung auf, daß der osmotische Druck nicht proportional der Konzentration zunimmt, sondern weit stärker, ihre Lösungen also nicht dem VAN'T HOFFschen Gesetz gehorchen. Errechnet man also aus den osmotischen Drucken bei höherer Konzentration die Molekulargewichte, so ergeben sich wesentlich kleinere Werte als aus denen in stark verdünnten Lösungen. Diese Abweichungen machen sich allerdings nur bei Linearkolloiden, nicht aber bei Sphärokolloiden bemerkbar[3]. Durch Untersuchung dieses anormalen Verhaltens bei verschiedenen Gliedern einer polymerhomologen Reihe gelang es, die gesetzmäßigen Zusammenhänge zu erfassen, so daß heute auf Grund einer von G. V. SCHULZ[4] aufgestellten Gleichung (1) das Molekulargewicht (M) dieser Stoffe berechnet werden kann:

$$M = \frac{RTc}{p(1 - c\varepsilon)}; \qquad \varepsilon = \sqrt[\nu]{k/p} \qquad (1)$$

p ist dabei der osmotische Druck bei der Konzentration c; ν und k sind Konstanten.

Die in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Molekulargewichte für Celluloseacetate und Cellulosenitrate wurden nach dieser Gleichung berechnet; die Molekulargewichte von Glycogen und seinen Derivaten, die zu den Sphärokolloiden gehören, wurden nach der VAN'T HOFFschen Gleichung bestimmt; die Molekulargewichte von Stärke und Stärkeacetaten, die ebenfalls anormales osmotisches Verhalten zeigen, werden aus den durch graphische Extrapolation[5] erhaltenen Limeswerten $(p/c)_{c \to 0}$ ermittelt.

Eine weitere einfache Bestimmung des Molekulargewichts läßt sich bei solchen Hochmolekularen durchführen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind; bei diesen ist, zum Unterschied von den hochmolekularen Sphärokolloiden, die spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen nicht unabhängig vom Molekulargewicht, sondern sie nimmt

[1] Buch, S. 5. — H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2357 (1935).

[2] W. BILTZ, Z. physik. Chem. **73**, 507 (1910).

[3] H. STAUDINGER u. E. DREHER, Liebigs Ann. **517**, 73 (1935). — H. STAUDINGER, W. KERN u. J. JIMENEZ HERRERA, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935). — H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 474 (1935).

[1] Auch nach der SVEDBERGschen Methode mittels der Ultrazentrifuge lassen sich Molekulargewichtsbestimmungen ausführen und sind von R. SIGNER u. H. GROSS, Helv. chim. Acta **17**, 335 (1934) an Polystyrolen, von J. STAMM, J. amer. chem. Soc. **52**, 3047 (1930), E. O. KRAEMER u. W. D. LANSING, J. physic. Chem. **39**, 153 (1935) an Cellulose und Cellulosederivaten, von O. LAMM an Stärke, Kolloid-Z. **69**, 44 (1934), vorgenommen worden. Soweit das jetzige Material ein Urteil zuläßt, führt die SVEDBERGsche Methode zu denselben Ergebnissen wie die osmotische. H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2331 (1935). — G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[2] H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935). — G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[3] H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935).

[4] G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **158**, 237 (1932); **160**, 409 (1932); **176**, 317 (1936).

[5] Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

in verdünnten Lösungen (Sollösungen) proportional mit dem Molekulargewicht, also proportional der Länge der Moleküle zu. Für solche Sollösungen gilt folgendes Viscositätsgesetz:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M, \qquad (2)$$

das schon früher geschildert ist[1]. Für eine größere Reihe von Polyosederivaten wurde nun die K_m-Konstante, die zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Viscositätsmethode notwendig ist, ermittelt[2]. Die Gültigkeit der obigen Berechnung geht daraus hervor, daß bei den verschiedensten polymerhomologen Verbindungen sowohl nach der viscosimetrischen wie der osmotischen Methode das annähernd gleiche Molekulargewicht, also der gleiche Polymerisationsgrad gefunden wird. Dafür seien zwei Beispiele angeführt.

Tabelle 7[3]. Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Stärken in Formamid.

Abbau der Stärke durch 2 n HCL bei 100°	Mol.-Gew. osmot.	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. viscos. $K_m = 0{,}63 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
$3^1/_2$ Min.	30000	1,95	31000	185	190
3 Min.	62000	4,1	65000	380	400
$2^1/_4$ Min.	91000	5,5	87000	560	540
$^1/_4$ Min.	152000	9,0	143000	940	885

Tabelle 8[4]. Osmotische und viscosimetrische Molekulargewichte von Cellulosetriacetaten.

Dargestellt aus Essigsäureanhydrid mittels	Mol.-Gew. osmot. in $CHCl_3$	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. visc. in *m*-Kresol $K_m = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$	Polym.-Grad osmot.	Polym.-Grad viscos.
H_2SO_4	36000	24,0	38000	125	130
Pyridin	41700	25,0	40000	145	140
Pyridin	49000	28,4	45000	170	155
H_2SO_4	81000	52,0	83000	280	290
$ZnCl_2$	106000	70,6	112000	370	390
Pyridin	225000	150	238000	780	830

Da sich viscosimetrische Messungen mit einfachen Mitteln durchführen lassen, so haben diese zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose, Stärke und ihren Derivaten eine große Bedeutung.

Nach diesen Bestimmungen sind sämtliche Polysaccharide sehr hochmolekulare Verbindungen, bei denen 1000 und mehr Glukosereste durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen gebunden sind, die also Molekulargewichte von 200000 und mehr besitzen. Bei Verbindungen von dieser Molekülgröße versagt die von HAWORTH angewandte Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts durch Ermittlung des Gehaltes an einer charakteristischen Endgruppe; denn sie ist an die Voraussetzung gebunden, daß Fadenmoleküle vorliegen. Dieses ist bei Stärke und Glycogen nicht der Fall. Auch bei der Cellulose, die aus Fadenmolekülen aufgebaut ist, ist die Ermittlung einer charakteristischen Endgruppe, die 0,1 % und weniger des Gesamtmoleküls ausmacht, kaum durchführbar[1]. Die Endgruppenmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts hat auch bisher nur bei einfachen hemikolloiden Verbindungen mit Fadenmolekülen, wie z. B. bei den Polyoxymethylenen[2] und Polyäthylenoxyden[3] zu brauchbaren Resultaten geführt. Die aus der Endgruppenbestimmung von Stärke und Glycogen von HAWORTH erzielten Ergebnisse sind dagegen anders zu deuten.

4. Über die Gestalt der Moleküle der Polysaccharide.

Die Röntgenuntersuchungen von BRAGG, MÜLLER und SHEARER über den Bau der kristallisierten Paraffine und Fettsäuren stellen einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der organischen Chemie dar; denn sie bringen den Nachweis, daß die Moleküle dieser Stoffe im Kristall in Form von langgestreckten Ketten vorliegen. SPONSLER und DORE[4] wiesen 1926 nach, daß die kristallisierte Cellulose ebenfalls aus langgestreckten Ketten aufgebaut ist; die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet von K. H. MEYER und H. MARK[5] und vor allem von E. SAUTER[6] haben eine Bestätigung der Grundauffassung dieser Autoren gebracht.

Es ist die Annahme berechtigt, daß beim Lösen eines festen Stoffes die Gestalt seiner Moleküle im wesentlichen erhalten bleibt. Natürlich führen die Fadenmoleküle in Lösung stärkere Schwingungen aus als im festen Zustand; aber auch in Lösung sind sie langgestreckt und nicht etwa geknäuelt, wie von einigen Autoren angenommen wurde, von dem Gedanken ausgehend, daß infolge der freien Drehbarkeit der einfachen Bindung langgestreckte Fadenmoleküle in Lösung nicht existenzfähig seien. Für ihre langgestreckte Gestalt in Lösung spricht vor allem[7] außer der leichten Kristalli-

[1] H. STAUDINGER, Naturwiss. **1934**, 65 — Z. physik. Chem. (A) **153**, 391 (1931). Buch S. 56.

[2] Die K_m-Konstante zur Bestimmung des Molekulargewichts der Cellulose auf Grund von Viscositätsmessungen wurde in der früheren Arbeit, H. STAUDINGER, Naturwiss. **1934**, 797, zu $8 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Nach neueren Untersuchungen, H. STAUDINGER u. G. DAUMILLER, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937), ist sie $5 \cdot 10^{-4}$. Die in der ersten Arbeit angeführten Molekulargewichte für Cellulose und Cellulosederivate sind daher um ca. 40% zu niedrig.

[3] H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **527**, 195 (1937).

[4] H. STAUDINGER u. G. DAUMILLER, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).

[1] H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1451 (1937).

[2] H. STAUDINGER u. M. LÜTHY, Helv. chim. Acta **8**, 41 (1924). — H. STAUDINGER u. W. KERN, Buch, S. 224.

[3] H. STAUDINGER u. H. LOHMANN, Buch S. 287.

[4] O. L. SPONSLER u. W. H. DORE, Colloid Symposium Monograph **1926**, 174.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928) — Z. physik. Chem. (B) **2**, 115 (1929).

[6] E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35**, 83 (1937).

[7] Vgl. die Überlegungen von R. SIGNER, Trans. Far. Soc. **32**, 296 (1936).

sationsfähigkeit der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen der spez. Viscosität verdünnter Lösungen und der Kettenlänge, der nicht bestehen würde, wenn die Form der Moleküle ein jeweiliges Zufallsprodukt wäre[1]. Durch Auswertung von Viscositätsmessungen an Oligosaccharidderivaten, also Stoffen bekannten Baues mit kettenförmigen Molekülen, erhält man eine K_m-Konstante, die mit der bei Cellulosederivaten erhaltenen in Übereinstimmung steht[2].

Vergleicht man dagegen die K_m-Konstante der Stärke und ihrer Derivate mit derjenigen der Cellulose und ihrer Derivate, so zeigt sich, daß allgemein in der Stärkereihe die K_m-Konstanten 8—10mal kleiner sind als in der Cellulosereihe[3] (Tabelle 9).

Tabelle 9.

Cellulosederivate	Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$	Stärkederivate	Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
Cellulose, indirekt	Schweizers Reagens	5,0	Stärke	Formamid	0,63
Cellulosetriacetat	Chloroform	5,3	Stärketriacetat	Chloroform	1,02
	m-Kresol	6,3		*m*-Kresol	0,93
				Aceton	0,69
Cellulosenitrat (12,4% N)	Aceton	10—11	Stärkenitrat (12,7% N)	Aceton	0,68
Methylcellulose (20—25% OCH_3)	Wasser	10—12	Methylstärke (23—29% OCH_3)	Wasser	0,72—1,07
				Chloroform	0,49
Acetylierte Äthylcellulose	Benzol	11	Methyl-acetylstärke	Chloroform	0,61
				Aceton	0,33

Dieses bedeutet, daß eine Lösung eines Stärkeacetates bestimmter Viscosität in Aceton etwa 8mal so konzentriert ist wie eine gleichviscose Lösung eines Celluloseacetates gleichen Polymerisationsgrades. Wären in den Stärke- und Cellulosemolekülen die Glukosereste gleichartig aneinandergereiht, und bestünde der einzige Unterschied zwischen diesen Polysacchariden darin, daß in dem ersteren Produkt die Reste α-glukosidisch, im letzteren β-glukosidisch gebunden sind, so wäre der weitgehende Unterschied der K_m-Konstanten beider Reihen nicht verständlich[4]. Dieser läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß in der Stärke die Glukosereste in Form verzweigter Ketten aneinander gebunden sind. Nimmt man auf Grund des Viscositätsgesetzes an, daß gleichkonzentrierte Lösungen von Stoffen mit Molekülen gleicher Länge gleiche spez. Viscosität besitzen[5], dann müssen Stärkemoleküle vom Polymerisationsgrad 800 etwa gleiche Länge besitzen wie Cellulosemoleküle vom Polymerisationsgrad 100. Die Verzweigung der Glukoseketten im Stärkemolekül muß also eine recht beträchtliche sein.

Zu auffallenden Resultaten führten Viscositätsmessungen an Glycogenlösungen; gleichkonzentrierte Lösungen von drei Glycogenen sind gleichviscos, obwohl die Produkte einen ganz verschiedenen Polymerisationsgrad besitzen. Dadurch unterscheidet sich das Glycogen grundlegend von der Cellulose und der Stärke. Die Viscosität von 1volumproz. Lösungen verschiedener Glycogene ist ungefähr 0,13 (Tabelle 10).

Nach dem EINSTEINschen Gesetz ist die spez. Viscosität von 1proz. Lösungen von Kolloiden mit kugelförmigen Teilchen, falls diese nicht solvatisiert sind, 0,025[1]. Daß die Viscosität der Glycogenlösungen höher ist als dieser Wert, hängt damit zusammen, daß coordinative Bindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Glycogens und dem Wasser eintreten. Nach den Viscositätsmessungen enthält das Glycogen keine Fadenmoleküle, auch keine langgestreckten Moleküle, sondern die zahlreichen Glukosereste sind zu annähernd kugelförmigen Makromolekülen zusammengefaßt. Die Verzweigungen der Glukoseketten in diesen Makromolekülen müssen also hier besonders stark sein.

Tabelle 10. Viscositätsmessungen an Glycogenen.

Polym.-Grad	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	1 Vol.-%
5000	0,1 *n*-$CaCl_2$-Lösung	1,30	0,13
	Formamid	1,40	0,14
1750	0,1 *n*-$CaCl_2$-Lösung	1,29	0,13
	Formamid	1,40	0,14
400	0,1 *n*-$CaCl_2$-Lösung	1,35	0,13
	Formamid	1,36	0,13

Der große Unterschied in der Viscosität der Lösungen der drei Polysaccharide wird besonders klar, wenn man die Viscosität einer grundmolaren Lösung für Vertreter verschiedenen Polymerisationsgrades der Stärke und Cellulose auf Grund

[1] H. STAUDINGER, Naturwiss. **22**, 65 (1934).

[2] H. STAUDINGER u. E. O. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 479 (1934). — H. STAUDINGER u. G. DAUMILLER, Liebigs Ann. **529**, 244 (1937).

[3] H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **527**, 195 (1937).

[4] Er kann auch nicht, wie früher angenommen, auf Mäanderform der Stärkemoleküle zurückgeführt werden. Vgl. K. H. MEYER, H. HOPFF u. H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1103 (1929) — Buch, S. 75.

[5] Dieses gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Fadenmoleküle in der Lösung gleich solvatisiert sind.

[1] Dieses trifft auch für Mastixsuspensionen zu, M. BANCELIN, C. r. Acad. Sci. Paris **152**, 1382 (1911), ebenso für natürlichen und synthetischen Latex, H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935).

der Formel (2) berechnet[1] und m denen der Lösungen der verschiedenen Glycogene vergleicht.

Tabelle 11. Vergleich der η_{sp}/c_{gm}-Werte von Cellulosen, Stärken und Glycogenen gleichen Polymerisationsgrades.

Polym.-Grad	η_{sp}/c_{gm}-Werte von		
	Cellulose[2] $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	Stärke[3] $K_m = 0{,}63 \cdot 10^{-4}$	Glycogen[3]
400	32,4	4,1	1,4
1700	137	17,3	1,4
5000	405	51,0	1,4

5. *Formeln der Polysaccharide.*

Nachdem die Größe und Gestalt der Makromoleküle der drei Polysaccharide bestimmt ist, ergibt sich die weitere Frage, wie die Glukosereste in denselben gebunden sind. Darüber lassen sich auf Grund der chemischen Untersuchungen folgende Vorstellungen entwickeln. Bei fadenförmigen Polysaccharidmolekülen, die entsprechend Fig. 1 gebaut sind, nimmt mit zunehmender Molekülläge der prozentuale Anteil der Endgruppe im Gesamtmolekül ab. Bei der Cellulose liegen darüber zahlreiche Erfahrungen vor. So ist die Kupferzahl bei nicht abgebauter Cellulose viel geringer als bei stark abgebauter. Dieses zeigt, daß mit dem Abbau der prozentuale Anteil der aldehydischen endständigen Glukosereste, die aus einer FEHLINGschen Lösung Kupferoxydul abscheiden können, zunimmt. Die in der Einleitung erwähnten HAWORTHschen Versuche zeigen weiter, daß mit abnehmender Kettenlänge auch der Anteil der Endgruppe, der beim Spalten der Trimethylcellulose Tetramethylglukose liefert, anwächst. Die chemischen Erfahrungen sprechen also in Verbindung mit den röntgenographischen, viscosimetrischen und osmotischen Messungen dafür, daß die Cellulose ein Fadenmolekül der Formel Fig. 2 besitzt.

Bei der Stärke und beim Glycogen wurden dagegen bei der Spaltung der trimethylierten Produkte erhebliche Mengen von Tetramethylglukose erhalten. Diese kann nur aus einem endständigen Glukoserest herrühren. Wenn nun diese Polysaccharide aus kurzen Fadenmolekülen aufgebaut wären, dann müßten dieselben auch hohe Kupferzahlen besitzen, da der prozentuale Anteil der endständigen aldehydischen Glukosereste groß sein müßte. Dieses ist aber nicht der Fall. Beide Polysaccharide, Stärke und Glycogen, reduzieren FEHLINGsche Lösung nicht oder nur wenig[4]. Auf Grund dieser chemischen Versuche läßt sich über die Art der Verzweigung der Glukosereste im

[1] Stärken und Cellulosen vom Polymerisationsgrad 5000 sind nicht bekannt. So hat dieser Vergleich der Viscosität der verschiedenen Polysaccharide vom Polymerisationsgrad 5000 nur theoretische Bedeutung.

[2] Cellulosen in Schweizers Reagens.

[3] In Formamid.

[4] Vgl. RICHARDSON, HIGGINBOTHAM and FARROW, J. textile Inst. **27**, 131 (1936).

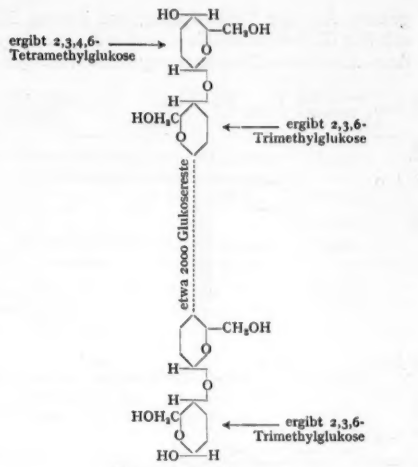


Fig. 2. Cellulose.

Stärke- und Glycogenmolekül folgende Vorstellung entwickeln. In diesen Molekülen sind relativ kurze Ketten, in denen beim Glycogen 12—20, bei der Stärke etwa 25 Glukosereste aneinandergereiht sind, derart gebunden, daß der endständige aldehydische Glukoserest mit Hydroxylgruppen anderer Glukosereste in glukosidische Bindung getreten ist. Dadurch entstehen verzweigte Moleküle. Faßt man die chemischen Erfahrungen mit den in den vorstehenden Kapiteln geschilderten Resultaten über Länge und Gestalt der Stärke- und Glycogenmoleküle zusammen, so können Stärke und Glycogen etwa die Formeln der Fig. 3 und 4 zugeschrieben werden. Über die

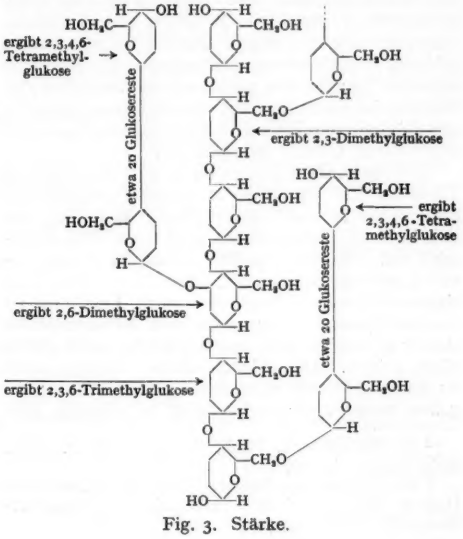


Fig. 3. Stärke.

genaue Art der Verknüpfung der kurzen Ketten mit den Glukosemolekülen kann erst eine eingehendere chemische Untersuchung Aufschluß geben.

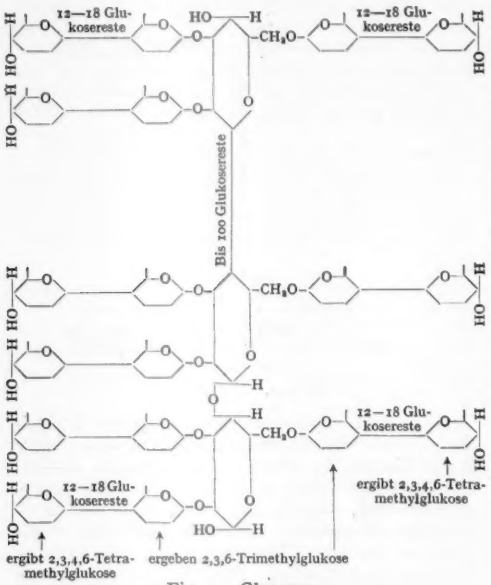


Fig. 4. Glycogen.

6. *Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und Konstitution.*

Nachdem durch die vorstehenden Untersuchungen Größe und Gestalt der Makromoleküle von Cellulose, Stärke und Glycogen bekannt sind, finden die Unterschiede in ihrem physikalischen Verhalten eine Erklärung. Die drei Polysaccharide gehören verschiedenen Gruppen von Molekülkolloiden an: für das physikalische Verhalten der Kolloide im festen Zustand oder in Lösung ist nicht nur die Größe der Kolloidteilchen, sondern auch vor allem deren Gestalt maßgebend[1].

Man kann die Kolloide nach der verschiedenen Form der Kolloidteilchen in die zwei Gruppen der *Sphärokolloide und Linearkolloide*[2] einteilen, die sich in ihren Eigenschaften sehr wesentlich unterscheiden. Die *Sphärokolloide* sind im festen Zustand pulvrige Substanzen, ihnen fehlen die Fasereigenschaften, sie lösen sich ohne Quellung zu niederviscosen Lösungen, die dem EINSTEINschen Gesetz gehorchen und normale Strömungsverhältnisse zeigen. Die *Linearkolloide* dagegen sind im festen Zustand zähe, faserige Substanzen; sie gehen unter starker Quellung in Lösung, ihre Lösungen sind hochviscos und zeigen Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz.

Das *Glycogen* ist ein typisches *Sphärokolloid*. Bei diesen ändern sich die physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe wie ihrer Lösungen bei Änderung der Molekülgröße nur wenig; abgebaute Glycogene haben also ungefähr dasselbe Aussehen wie sehr hochmolekulare Produkte. Die Viscosität von z. B. 1proz. Lösungen von hoch- und niedermolekularen Vertretern ist dieselbe. Nur durch osmotische Untersuchungen lassen sich die Unterschiede in der Molekülgröße zwischen den einzelnen Produkten feststellen.

Bei *Linearkolloiden* wie bei der *Cellulose* beeinflussen dagegen die Unterschiede in der Molekülläge das gesamte physikalische Verhalten sehr stark. Abgebaute Cellulosen haben anderes Aussehen, besitzen andere Festigkeitseigenschaften als die hochmolekularen; ferner zeigen ihre kolloiden Lösungen je nach Länge der Fadenmoleküle große Unterschiede in ihrem Verhalten. Deshalb ist es nötig, die Linearkolloide in die drei Gruppen der Hemi-, Meso- und Eukolloide einzuteilen, die sich in ihrem Verhalten sehr stark voneinander unterscheiden. Bei Sphärokolloiden dagegen erübrigt sich eine Unterteilung in solche einzelnen Gruppen mit verschiedener Molekülgröße. Das unterschiedliche Verhalten von Linearkolloiden sei am Beispiel von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades gezeigt (Tabelle 12).

Dieser Faktor der räumlich so verschiedenen Dimensionen der Moleküle der Linearkolloide bringt eine große Mannigfaltigkeit ihrer Anordnungsmöglichkeiten im festen Zustand mit sich. Diese langen Fadenmoleküle können ganz verschieden dicht gelagert sein[1], je nachdem ob sie in parallelen Bündeln oder gänzlich regellos angeordnet sind; solche verschiedenen Baumöglichkeiten treten bei Sphärokolloiden nicht ein. Auch dieser Gesichtspunkt ist zu berücksichtigen, wenn man physikalische Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe in Abhängigkeit von ihrem Polymerisationsgrad beurteilen will.

Die Stärke mit ihren verzweigten Molekülen nimmt eine Mittelstellung zwischen Glycogen und Cellulose ein. Sie besitzt wegen der geringen Länge ihrer Moleküle nicht die Festigkeitseigenschaften wie die Cellulose und läßt sich nicht auf Fäden oder Filme verarbeiten[2].

Die gleichen Unterschiede im Bau der Makromoleküle, wie sie bei den Polysacchariden angetroffen werden, finden sich auch bei Eiweißstoffen[3]:

[1] H. STAUDINGER, Buch, S. 140 — Helv. chim. Acta 15, 213 (1932).

[2] H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1682 (1935); Vortrag auf dem internationalen Chemiker-Kongreß, Madrid 1934.

[1] Über den Aufbau der festen Cellulose vgl. H. STAUDINGER u. K. FEUERSTEIN, Liebigs Ann. 526, 72 (1936). — H. STAUDINGER, Melliand Textilberichte 18, 53 (1937).

[2] Vgl. die Versuche zur Herstellung von Fäden und Filmen aus Stärke.

[3] R. SIGNER u. G. BOEHM, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1931). — E. v. MURALT u. J. T. EDSALT, J. of biol. Chem. 89, 351 (1931). — H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2336 (1935). — F. HAUROWITZ, Kolloid-Z. 74, 217 (1936).

Tabelle 12. Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Polymerisationsgrad von Cellulosen.

Cellulosen	Polymerisationsgrad	Länge der Moleküle in Å	Aussehen	Faser- und Filmbildung	Löslichkeit	Viscosität 1 proz. Lösungen	Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz bei 1 proz. Lösungen
Niedermolekulare Oligosaccharide γ-Cellulosen	1—10	bis 50	Kristallpulver, verreibbar	keine	ohne Quellung leicht löslich	niederviscose Sol-Lösungen	keine
Hemikolloide β-Cellulosen	10—50	50—250	pulvrig	gering, spröde Filme	ohne Quellung löslich	etwas viscose Sol-Lösungen	keine
Mesokolloide α-Cellulosen (Kunstseiden, Cellophan)	50—500	250 bis 2500	faserig	gut, mit steigendem Polym.-Grad zunehmende Festigkeit	unter geringer Quellung langsam löslich	viscose Gel-Lösungen	geringe
Eukolloide (Fasercellulosen)	>500	>2500	langfaserig, fibrillärer Feinbau	sehr gut, große Festigkeit	unter starker Quellung langsam löslich	sehr hochviscose Gel-Lösungen	starke

die einen besitzen Fadenmoleküle, die anderen kugelförmige Moleküle.

Diese mannigfaltige Gestalt der Makromoleküle der Polysaccharide und Albumine bedingt die verschiedenen Funktionen dieser Stoffe im lebenden Organismus und wird von diesem entsprechend ausgenutzt. So finden wir als Gerüststoff der Pflanzen die Cellulose und als ähnliche Substanzen im tierischen Organismus die Eiweißstoffe der Sehnen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind und daher die Festigkeitsfunktionen übernehmen können. Von der Cellulose ist zudem bekannt, daß sie ein einaggregatiger Stoff ist und als solcher nur im festen Zustand existenzfähig[1]. Dagegen haben die Stoffe, die der Ernährung direkt oder indirekt dienen und somit transportabel sein müssen, kugelförmige Moleküle; ihre Lösungen sind niederviscos und daher leicht im Organismus beweglich. Hierher gehören Glycogen und viele Eiweißstoffe. In der folgenden Tabelle 13 ist nochmals das unterschiedliche Verhalten der beiden Gruppen bei Polysacchariden und Proteinen zusammengestellt im Hinblick auf die Wichtigkeit desselben für das biologische Geschehen.

Tabelle 13. Kugel- und fadenförmige Polysaccharide und Eiweißstoffe.

	Sphärokolloide	Linearkolloide
Kohlehydrate	Glycogen und Derivate	Cellulose und Derivate
Eiweißstoffe	Ovalbumin, Hämoglobin, Myogen	Collagen, Myosin, Ovoglobulin
Aussehen im festen Zustand	pulvrig	faserig, zäh
Quellungsvermögen	quellen nicht	quellen stark
Viscosität einer 1 proz. Lösung	niederviscose Sollösungen, gehorchen dem HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz	hochviscose Gellösungen, Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz
Osmotischer Druck	p/c-konstant	VAN 'T HOFFsches Gesetz gilt nicht.

Aus diesem Vergleich erhellt die große Bedeutung der Gestalt der Moleküle für die makromolekulare Chemie, eines Faktors, der in der niedermolekularen Chemie in der Regel vernachlässigt werden kann. Die Größe der Moleküle bedingt eine Fülle von Baumöglichkeiten und chemischen Reaktionen, die Form eine große Mannigfaltigkeit der physikalischen Eigenschaften. So bilden Chemie und Physik der Makromoleküle die notwendigen Grundlagen zum Verständnis des biologischen Geschehens.

[1] Cellulose wird nur unter Salz- oder Komplexbildung gelöst. Über einaggregatige Stoffe, vgl. H. STAUDINGER, Liebigs Ann. 474, 168 (1929).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Hormonale Kontrolle der Pupariumbildung bei Fliegen.

Experimente mit der Drosophilamutante „lethal-giant" (= lgl) führten zur Auffindung eines bisher unbeachteten Organs, das als „Verpuppungsdrüse" arbeitet. Die lgl-Larven bilden das Puparium nur mit großer Verzögerung oder auch gar nicht[1]. Verschiedene Gewebe aus genetisch normalen Larven wurden in letale Larven implantiert, um zu untersuchen, ob sie die Pupariumbildung des Wirtes beeinflussen können. Einzig ein kleines Organ, das dorsal über dem Gehirn liegt und dem von WEISMANN[1] für Calliphora beschriebenen „Ring" entspricht, löste die Pupariumbildung der Letalen aus[2]. Das Gehirn selbst ist wirkungslos. Für das hormonspendende Organ wird der Name „*Ringdrüse*" vorgeschlagen.

Es war nun zu untersuchen, ob sich die Tätigkeit der Ringdrüse auch an genetisch normalen Larven nachweisen läßt. Experimente, die ich unter Mitarbeit von Herrn cand. phil. JAMES NEEL ausführte, ergaben folgendes:

[1] E. HADORN, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 36 (1937).

[1] A. WEISMANN, Z. Zool. 14 (1864).

[2] E. HADORN, Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 23 (1937).

1. Ringdrüsen aus verpuppungsreifen Larven von Drosophila melanogaster wurden implantiert (Methode: Ephrussi-Beadle) in jüngere Larven der gleichen Art. Sie bewirken dort verfrühte Puparіumbildung. Sind z. B. die Wirte zur Zeit der Operation 72 Stunden alt (nach Eiablage), so erfolgt die Puparіumbildung 12—16 Stunden nach der Implantation, während sich die unbehandelten Kontrollen erst nach 32 bis 40 Stunden verpuppen.

2. Werden drei reife Ringdrüsen implantiert, so bilden die jungen Wirtslarven die Puparien früher als nach Implantation von nur einer Ringdrüse (Konzentrationseffekt).

3. Die implantierte Ringdrüse beschleunigt einzig die Puparіumbildung; die Entwicklung der Imaginalscheiben wird nicht beeinflußt (organspezifische Wirkung). Erfolgt die experimentell ausgelöste Puparіumbildung allzu früh, d. h. vor Ablauf des vierten Zuchttages (bei 25°), so kommt es zu keiner Imaginalentwicklung.

4. Reife Ringdrüsen von Drosophila melanogaster vermögen verfrühte Puparіumbildung bei der langsamer sich entwickelnden Drosophila Hydei auszulösen. Die reife Ringdrüse der Fleischfliege Lucilia ist wirksam in jungen Drosophila melanogaster-Larven (artunspezifische Wirkung).

5. Letale Bastardmännchen der Kombination Drosophila melanogaster × Drosophila simulans reagieren auf implantierte Ringdrüsen von Drosophila melanogaster mit schneller Puparіumbildung, während die unbehandelten Kontrollen noch tagelang als Larven weiterleben.

Nachdem nun das hormonliefernde Organ bekannt ist, finden auch die Schnürungsexperimente von FRÄNKEL[1], BODENSTEIN[2] und SCHULTZ[3] eine genauere Deutung. Erwartungsgemäß ließ sich zeigen, daß eine abgeschnürte hintere Larvenhälfte sich „verpuppen" kann, wenn ihr eine Ringdrüse implantiert wird.

Rochester N. Y., Department of Zoology, den 13. September 1937. ERNST HADORN.

Zur chemischen Bestimmung des Vitamins B_1 (Aneurin).

Die bisher bekanntgewordenen Reaktionen zur chemischen Bestimmung des Vitamins B_1 gründen sich entweder auf die Bildung eines Azofarbstoffes[4] oder auf die Oxydation des Vitamins zu Thiochrom und die quantitative Bestimmung mittels der Fluorescenz[5].

Gegen die Diazomethoden ist mit Recht der Einwand erhoben worden, daß sie nicht genügend spezifisch seien. Es erschien nun aussichtsreich, die Diazoreaktion derart abzuändern, daß das Aneurin dabei in einen *ätherlöslichen* Azofarbstoff überführt wird, der sich gut zur *Chromatographischen Analyse* eignet. Verwendet man als Diazoniumsalz das 2,4-Dichlorbenzol-diazoniumchlorid[6], so erhält man aus Aneurin einen gelbroten Farbstoff, der der wäßrigen Lösung mit Äther quantitativ entzogen werden kann und der aus der ätherischen Lösung weder mit Wasser, noch mit Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlösungen auszuschütteln ist. Beim Filtrieren der ätherischen Lösung durch eine Säule von Calciumhydroxyd wird der Farbstoff mit violettstichiger rosa Farbe festgehalten und kann durch Alkohol wieder eluiert werden. Damit ist die Möglichkeit der Trennung von anderen ätherlöslichen neutralen Azofarbstoffen gegeben. Die Absorptionsmaxima des Farbstoffes aus diazotiertem Dichloranilin und Aneurin liegen in ätherischer Lösung bei etwa 535 und 493 mμ (Gittermeßspektroskop). Die Einzelheiten der Methodik und quantitative Ergebnisse sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Aneurin läßt sich aus wässeriger Lösung an Aluminiumoxyd adsorbieren und kann in der Säule mit der „Pinselmethode" von ZECHMEISTER, v. CHOLNOKY und UJHELYI[1] sichtbar gemacht werden, wenn man als Reagens eine carbonatalkalische Lösung von diazotiertem 2,4-Dichloranilin benutzt.

Uppsala, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, den 21. September 1937. H. WILLSTAEDT.

Ein Übergang aus der Androstan-Reihe in die Pregnan-Reihe.

Durch die Untersuchungen von BUTENANDT und seinen Mitarbeitern ist das Corpus luteum-Hormon (Progesteron) als ein Pregnan-Derivat, und zwar ein Δ 4-Pregnendion-3,20 erwiesen worden[2]. Neuerdings ist von REICHSTEIN und seinen Mitarbeitern gezeigt worden, daß das Nebennierenrindenhormon (Corticosteron) dem Progesteron nahe verwandt ist und ebenfalls der Pregnanreihe angehört[3], ein weiterer Beitrag zur besonderen physiologischen Bedeutung der Pregnanverbindungen. Die leichte Zugänglichkeit des Dehydro-Androsterons, dessen Herstellung aus Sterinen zuerst in unserem Laboratorium gefunden worden ist[4], hat uns veranlaßt, Übergänge aus der Androstanreihe in die Pregnanreihe zu suchen. Die Angliederung der beiden Kohlenstoffatome erfolgt, wie wir gefunden haben, sehr glatt mit Hilfe von Acetylen und Acetylen-Derivaten unter Anwendung der Reaktion von NEF[5]. Die erhaltenen dreifach ungesättigten Pregnanverbindungen sind naturgemäß zu weiteren Umformungen besonders geeignet; Wasserstoff, Sauerstoff, Hydroxylgruppen u. a. lassen sich bis zur teilweisen oder völligen Sättigung addieren.

Aus Dehydro-Androsteron und Acetylen wurde z. B. das Δ 5,6-17-Äthinylandrostendiol-(3,17) vom F. 240° hergestellt. Monoacetat F. 175°, Diacetat F. 169°. Durch Ozonisierung daraus die 3,17-Diacetoxy-ätiocholensäure F. 246°. Aus Isoandrosteron und Acetylen das 17-Äthinyl-isoandrostandiol-(3,17) vom F. 257°. Daraus durch partielle Hydrierung das 17-Äthenyl-isoandrostandiol-(3,17) F. 207°; daraus mit Phthalpersäure das Oxyd F. 182° bzw. durch Addition von OsO_4 und reduktive Aufspaltung nach CRIEGÉE[6] das 3,17,20,21-Tetraoxy-allopregnan. Weitere Umsetzungen sollen später mitgeteilt werden.

In physiologischer Beziehung ist von Interesse, daß die Äthinylverbindungen mehr den Charakter eines weiblichen, als eines männlichen Hormons besitzen. Zum Beispiel beträgt die Einheit des Monoacetats des Δ 5,6-17-Äthinyl-androstendiol-(3,17) im Allen-Doisy-Test an der weiblichen Ratte 0,2 mg, während 1 mg am Hahnenkamm noch unwirksam ist.

Berlin, Hauptlaboratorium der Schering A.-G., den 24. September 1937.

J. KATHOL. W. LOGEMANN. A. SERINI.

Oestrogene Stoffe als Nebenprodukte bei der Entmethylierung von Anethol.

In einer im Frühjahr erschienenen Arbeit[7] teilten DODDS und LAWSON u. a. mit, daß p-Propenylphenol eine ebenso starke östrogene Wirksamkeit wie Oestron besitze. In einer späteren Arbeit[8] berichten die Autoren weiter, daß das reine p-Propenylphenol eine geringere Wirksamkeit hat, daß es aber (bei der Darstellung durch Entmethylierung von Anethol) von einem sehr stark wirksamen Stoffe begleitet wird, der bei der Reinigung durch Kristallisation in der Mutterlauge verbleibt und der vermutlich ein Polymerisationsprodukt des p-Propenylphenols darstellt. Analoge Beobachtungen wurden in unserem Laboratorium gemacht.

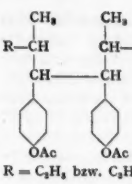
Unsere Arbeiten haben inzwischen zu folgendem Ergebnis geführt: Bereitet man p-Propenylphenol durch Entmethylierung von Anethol mittels Äthylmagnesiumjodid[9], so läßt sich aus hochsiedenden Nebenprodukten, die in erheblichen Mengen anfallen, durch Hochvakuumdestillation und Acetylie-

---

[1] G. FRÄNKEL, Proc. roy. Soc. Lond. B 118 (1935).
[2] D. BODENSTEIN, Erg. Biol. 13 (1936).
[3] J. SCHULTZ, Year Book, Carnegie Inst. (1937).
[4] Vgl. KINNERSLEY u. PETERS, Biochemic. J. 28, 667 (1934). — PREBLUDA u. MC COLLUM, Science (N. Y.) 84, 488 (1936) — J. of biol. Chem. 119, LXXIX (1937).
[5] Vgl. JANSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 1046 (1936). — WESTENBRINK u. GOUDSMIT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 56, 803 (1937). — KARRER u. KUBLI, Helvet. chim. Acta 20, 369 (1937). — WIDENBAUER, HUHN u. BECKER, Z. exper. Med. 101 178 (1937).
[6] Zuerst von P. SACHS [Z. klin. Med. 119, 381 (1932)] beim Studium der Diazoreaktion des Urins benutzt.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris 18, 1885 (1936).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1611, 1897, 1901 (1934).
[3] Nature 139, 26, 925 (1937).
[4] D.R.P. Anmeldung Sch 105 269 IV c/12 o 4 vom 29. IX. 1934; Sch 105 272 IV c/12 o 4 vom 29. IX. 1934 — Naturwiss. 23, 337 (1935).
[5] Liebigs Ann. 308, 264 (1899).
[6] Liebigs Ann. 522, 75 (1936).
[7] Nature 139, Nr 3519, 627 (1937).
[8] Nature 139, Nr 3529, 1068 (1937).
[9] M. 35, 326.

rung (der Mittelfraktion) ein Kristallisat vom Schmelzp. 186° gewinnen. Die analytischen Daten dieser Substanz entsprechen der Formel $C_{28}H_{34}O_4$. Danach ist der neue Stoff, der als Diacetat vorliegt, entstanden durch Zusammentritt von zwei Molekülen p-Propenylphenol unter gleichzeitiger Anlagerung von zwei Äthyl-Gruppen. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß beim Ersatz des zur Entmethylierung verwendeten Äthylmagnesiumjodids durch andere Alkylmagnesiumverbindungen andere homologe Stoffe entstehen; z. B. erhielten wir bei der Verwendung von Propylmagnesiumjodid ein Diacetat vom F.P. 175° und der Formel $C_{28}H_{38}O_4$. Es ist also auch hier außer dem Zusammentritt von zwei Molekülen p-Propenylphenol eine Anlagerung von zwei Alkylresten, in diesem Falle zwei Propyl-Gruppen, erfolgt. Den folgenden Formelausdruck halten wir für den wahrscheinlichsten:



$R = C_2H_5$ bzw. C_3H_7.

Beide Substanzen sind gesättigt, sie addieren kein Brom. Nach den bisherigen Auswertungen enthalten sie die Ratteneinheit im Allen-Doisy-Test in 5—10 γ.

Herr Professor Dodds hatte die Liebenswürdigkeit, uns mitzuteilen, daß er die Entmethylierung des Anethols nicht mit Grignard-Lösung, sondern mit Alkali ausgeführt hat. Danach ist eine Identität der in beiden Laboratorien hergestellten Wirkstoffe nicht gut möglich, doch scheint uns eine prinzipielle Verwandtschaft nicht ausgeschlossen.

Berlin, Hauptlaboratorium der Schering A.-G., den 24. September 1937. A. Serini. K. Steinruck.

Besprechungen.

COLERUS, EGMONT, **Von Pythagoras bis Hilbert.** Die Epochen der Mathematik und ihre Baumeister. Geschichte der Mathematik für jedermann. Berlin-Wien-Leipzig: Paul Zsolnay 1937. 363 S. Preis RM 5.—.

Dieses Buch erinnert an einen Reiseroman, etwa von der Art vieler Indienbücher. Der Autor hat ein neues wunderbares Land gesehen und fühlt sich gedrungen und berufen, seine Eindrücke der Mitwelt zu überbringen. Seine Schilderung wird um so eindrucksvoller und bestimmter, je rascher er das Land durcheilt hat, denn um so mehr gibt er nur die großen Linien, die ewigen Konturen, nicht gestört von der verwirrenden Mannigfaltigkeit der Einzelheiten (und der Tatsachen, wie der Kenner des Landes vielleicht bemerken möchte). Diese Literaturgattung gibt es auch schon für die Kulturgeschichte als Ganzes, und stets ist ihr ein großer Publikumserfolg beschieden gewesen. Sie ist ein novum für ein so spezielles Wissenschaftsgebiet wie Geschichte der Mathematik. Daß auch hier der Erfolg nicht ausbleiben wird, bezweifle ich nicht. Haben doch schon zwei vorangehende ähnliche Bücher des Verfassers, die Mathematik populär darzustellen suchen, innerhalb von 2 Jahren bereits eine Auflage von fast 60000 Exemplaren erreicht (S. 9).

Das Buch liest sich gut; überall kann man es aufschlagen und wird einen fesselnd geschriebenen Abschnitt finden. Das Vorangehende braucht man nicht zu kennen, ein Verständnis von Zusammenhängen ist nicht nötig, denn sie existieren nicht. Das ist zweifellos das eigentliche Geheimnis des Erfolges dieser Schreibweise: alles ist so unbestimmt gehalten, so fern jeder Präzision des Ausdruckes und des Gedankens, daß sich jeder denken oder vorstellen kann, was er will, ohne zu bemerken, daß er überhaupt nichts verstanden hat oder verstehen konnte. Die Lektüre dieses Buches hat mich an eine alte „kritische Studie" von Chwolson erinnert[1], wo er viel Beherzigenswertes über die damals erfolgreiche Populärliteratur schreibt. Mit Staunen habe ich gesehen, *wie* unverändert diese Literatur in den vergangenen mehr als 30 Jahren geblieben ist. So zitiert z. B. Chwolson (l. c. S. 33) aus Haeckels „Welträtseln": „... so nehme ich eine eigentümliche Struktur des Äthers an, die nicht atomistisch ist, wie der der ponderabilen Masse, und die man vorläufig (ohne weitere Bestimmung) als ätherische oder dynamische Struktur bezeichnen kann. Der Aggregatzustand des Äthers ist, dieser Hypothese zufolge, ebenfalls eigentümlich und von demjenigen der Masse verschieden; er ist weder gasförmig, wie einige, noch fest, wie andere Physiker annehmen; die beste Vorstellung gewinnt man vielleicht durch den Vergleich mit einer äußerst feinen, elastischen und leichten Gallerte." Was schreibt Colerus: „Aber selbst die Mengenlehre, die auf den ersten Blick mit ihrer aktualen Unendlichkeit den Gesetzen der Perspektive nicht zu folgen und abseits von diesen Aspekten ihren Weg zu schreiten scheint, ist durchaus in das ‚perspektivische Weltbild' des neunzehnten und des beginnenden zwanzigsten Jahrhunderts eingegliedert. Die ‚punktweise Zuordnung' der Mengen allein ist eine perspektivische Angelegenheit und sämtliche Maßstabfragen der Koordinatengeometrie, die mit Punktmengen operiert, führen auf derartige Probleme zurück" (S. 361). Oder: „Naturgemäß ist der einwandfreie und gesicherte Ausbau dieser Synthese, zu der im höchsten Maß sämtliche Vektorenbetrachtungen mit ihren Verschiebungen, Drehungen, Drehstreckungen und Drehkürzungen gehören, ohne gründlichste philosophische Kontrolle nicht möglich. An dieser Stelle und von diesem neuen Standpunkt aus ist die Mitarbeit der Logistik nicht nur interessant, sondern höchst ersprießlich, sofern sie sich ihrer kontrollierenden Aufgabe bewußt bleibt und nicht wähnt, die letzte Instanz eines vollendeten logisch-mathematischen Kosmos zu sein" (S. 361f.).

Man könnte meinen, diese Beispiele seien ungerecht ausgewählt; denn daß gerade die Mengentheorie einen bequemen Fallstrick abgeben mußte, ist nicht zu verwundern, denn „faustisch betrachtet, hat sich hier wieder einmal die Kabbala mit den gotischen Spitzbogengewölben verschwistert, die sich in unheimlichahnungsschweres Dunkel verlieren" (S. 299). Aber auch in den elementarsten Dingen wimmelt es von Ungereimtheiten aller Art. S. 262 erfährt man z. B.: „Denn die Zentralperspektive schließt die Parallelität aus. Streng genommen überhaupt. In der Praxis für jede größere Länge der Parallelen ..." oder S. 252f.: „Sondern es kann — eine äußerst paradoxe Annahme — für jedes Parallelenbüschel (in der Ebene) oder Parallelenbündel (im Raum) bloß *einen* unendlich fernen Vereinigungspunkt geben. So etwa wie für uns die Sonnenstrahlen zwar parallel einfallen, wir aber gleichwohl nie behaupten werden, daß sie von zwei Sonnen herkämen." In solchen Sätzen, die blitzartig die innersten Zusammenhänge erleuchten, liegen die großen pädagogischen Erfolge eines derartigen Werkes begründet. Wer einmal verstanden hat, daß es zwei Sonnen geben müßte, wenn eine Schar von Parallelen zwei unendlich ferne Punkte hätte, der wird das nie mehr vergessen. Credo quia absurdum.

Es wäre leicht, in dieser Weise fortzufahren. Das Bild bleibt dasselbe. Keine einzige Aussage präzis formuliert, ein Chaos von Mißverständnissen (so z. B.

[1] Hegel, Haeckel, Kossuth und das zwölfte Gebot. Braunschweig: Vieweg 1906. Das „12. Gebot" heißt dort: „Du sollst nie über etwas schreiben, was du nicht verstehst" (l. c. S. 13).

S. 277, daß „die ganze elementare Geometrie" eine Gruppe bildet, wie die natürlichen Zahlen oder die Permutationen — wohl ein trauriger Rest des Erlanger Programms), manchmal auch von rührender Naivität, wenn z. B. unter Hinweis auf KNOPPS „Funktionentheorie" aus der Sammlung Göschen gesagt wird (S. 345): „Aber ihre elementare Darstellung oder Erlernbarkeit ist so schwer, daß vorläufig keine Hoffnung auf Änderung ihres esoterischen Charakters besteht." Man wird nicht erwarten, daß eine Musikgeschichte sehr aufschlußreich ist, wenn der Autor eine Fuge für eine Art von Dissonanz hält. Bei der Geschichte der Wissenschaften pflegt man bescheidener zu sein. So sei ausdrücklich bemerkt, daß auch das Geschichtliche, sofern es Biographisch-Anekdotisches überschreitet (dieses oft hübsch geschrieben) nirgends einer Kritik standhält. Wie es bei einer solchen kompilatorischen Darstellung kaum anders zu erwarten ist, finden sich alle undurchdachten Mißverständnisse der älteren Literatur pünktlich hier wieder: Die Geschichte mit den rechtwinkligen Dreiecken und 3, 4, 5 bei den Ägyptern (daß ein Satz über Figuren und Flächen und eine numerische Identität zunächst gar nichts miteinander zu tun haben, hat meines Wissens zuerst M. CANTOR nicht bemerkt), alles Gerede über THALES und PYTHAGORAS usw. Von ZENON wird gesagt (S. 43): „Weil er aber ein Feind der Pythagoreer war, mußte er zuerst das Heiligste dieser Schule, den Zahlbegriff zersetzen." Man bedauert nur, daß er nicht auch den Begriff des rechtwinkligen Dreiecks zersetzt hat; welche „Überwissenschaft" (passim) ist uns hier verlorengegangen.

Und so geht es weiter: Platon und Zirkel und Lineal (S. 48), gelegentlich ein Hinweis auf „ein irgendwie geometrisches Bild für die Strukturierung der Atome" bei „NIELS BOHR, aber noch mehr in den Theorien von SCHRÖDINGER und HEISENBERG" (S. 39), über magische Araber zum faustischen Menschen, der, wie NIC. CUSANUS „den Kreis deutlich und ungeschminkt als ‚Unendlichvieleck' bezeichnet" (S. 157), über NEWTON, von dessen $\dot{x}$ behauptet wird (S. 225), es finde sich nur noch „als historisches Kuriosum" in den „heutigen Tages mit allem Raffinement gedruckten Büchern" (welche Anerkennung für sämtliche Lehrbücher der Mechanik!) zu RIEMANN, dessen „stille, esoterische und tiefe Art es aber gleichwohl mit sich brachte, daß sein Name in den Konversationslexicis noch in den Neunzigerjahren des neunzehnten Jahrhunderts fehlte! Wohl eine erschütternde Tatsache." (S. 343) bis zum 17. Kapitel über „DAVID HILBERT, Mathematik und Logik", aus dem ich meine ersten Zitate entnommen habe.

„Soll man lachen oder weinen?" fragt CHWOLSON. Oder soll man sich in die Resignation des Historikers zurückziehen und sich daran erinnern, daß KEPLER den steirischen Bauern ihre Kalender fabrizieren mußte, um sich die Existenzberechtigung zu verschaffen, um für sich über die Gesetze unseres Planetensystems nachdenken zu können? Vielleicht ist die einfache Tatsache, daß Mathematik eine Wissenschaft mit sauberen und präzisen Begriffsbildungen ist, daß sie immer wieder zu diesem Kern zurückgekommen ist, in allen Variationen, die sie in ihrer wechselvollen Geschichte erlebt hat, zu einfach, um für Tausende von Lesern anziehend zu wirken. Vielleicht muß diesen Tausenden erzählt werden (S. 359), „die komplexen Gebilde ... seien in ihrer Vollkommenheit und Symmetrie die Urbilder aller anderen Zahlen, die manchmal so sehr verstümmelt, so sehr von ‚irdischen' Mängeln und Gebrechen entstellt seien, daß man ihre wahren Eigenschaften überhaupt nicht mehr erkennen könne und dadurch zwangsläufig in Fehler verfalle, die nur dann vermeidbar seien, wenn man sich Rat im Geisterreich bei den Vorbildern hole", damit sie dem bißchen Mathematik und exakten Naturwissenschaften die Existenz gewähren, auf der alles ruht, was wir Kultur zu nennen pflegen. Vielleicht spiegelt so das Buch von COLERUS mehr von der Geschichte der Mathematik von PYTHAGORAS bis HILBERT ab, als sich der Verfasser bewußt ist. O. NEUGEBAUER, Kopenhagen.

GATTERER, A., und J. JUNKES, **Atlas der Restlinien von 30 chemischen Elementen.** Castel Gandolfo: Selbstverlag der Vatikanischen Sternwarte 1937. Begleittext 33 S., 28 phot. Tafeln 30 cm × 40 cm, hergestellt am astrophysikalischen Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte. Wellenlängenverzeichnis 36 S. Preis RM 50.—.

Die qualitative und quantitative Spektralanalyse spielt in der letzten Zeit bei der Lösung wissenschaftlicher wie auch praktischer und technischer Probleme in zunehmendem Maße eine bedeutsame Rolle. Zu ihrer Durchführung ist nicht nur das Vorhandensein einer geeigneten spektroskopischen Apparatur erforderlich, sondern der Forscher muß bei der Arbeit auch Tabellenwerke und Atlanten der Spektren zur Hand haben, um aus den aufgenommenen Spektren die spektralanalytischem Schlüsse ziehen zu können. Ein wesentlicher Teil der Aufgabe, die zu lösen ist, besteht darin, die auf den aufgenommenen Spektren vorhandenen Linien unbekannten Ursprunges richtig zu identifizieren. Das ist im allgemeinen stets möglich, wenn man die Wellenlängen der betreffenden Linien durch Ausmessung der Platte unter dem Komparator so genau wie möglich bestimmt. Jede Ausmessung ist aber umständlich und zeitraubend und so ist man naturgemäß bestrebt, auch ohne Ausmessung schneller zu dem gewünschten Ziele zu kommen.

Das ist nur dann zuverlässig möglich, wenn man außer den unbedingt erforderlichen Wellenlängentabellen Reproduktionen der Spektren der einzelnen Elemente zur Verfügung hat, aus denen man die Lage der einzelnen Linien relativ zu einer irgendwie angebrachten Wellenlängenskala mit genügender Genauigkeit ablesen kann. Während Tabellenwerke auch für die speziellen Zwecke der Spektralanalyse bereits seit längerer Zeit vorhanden waren, fehlte bisher ein Atlas der Spektren, der den vom Spektralanalytiker zu stellenden Anforderungen in vollem Umfange genügt. Dieser Mangel ist durch das hier zu besprechende Werk wenigstens für die 30 Elemente, die in ihm enthalten sind, behoben worden.

Dieser von A. GATTERER und J. JUNKES mit außerordentlicher Sorgfalt hergestellte Atlas verdankt sein Entstehen den Bedürfnissen der bei der Meteoranalyse durchzuführenden praktischen Laboratoriumsarbeit an der Vatikanischen Sternwarte. Aus dem speziellen Problem der Meteoranalyse erklärt sich die Auswahl der 30 Elemente: Ag, Al, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Au, As, B, P, Pt, Sb. Es sind dies die Elemente, die bevorzugt in Meteoren enthalten sind, es sind aber auch die Elemente, die bei anderen spektralanalytischen Arbeiten häufig vorkommen, so daß diese auch durch Umfang und Preis des Werkes gebotene Beschränkung bei anderen Untersuchungen nicht zu schwer ins Gewicht fällt. Die mit ausgezeichneten Spektrographen im Spektralbereich von 8000—2200 ÅE aufgenommenen Bogen- und Funkenspektren dieser Elemente, sind nach entsprechender Vergrößerung auf photographischem Papier vom Format 30 × 40 cm mit Hochglanz kopiert. Diese Kopien sind von ganz aus-

gezeichneter Qualität und geben praktisch alle auf den Originalen vorhandenen Einzelheiten wieder. Da es nicht möglich ist, eine ins einzelne gehende Beschreibung dieser Bilder hier zu geben, soll die geschickte Anordnung der Spektren, was die Unterteilung des Wellenlängenbereiches und andere praktische Einzelheiten betrifft, nur kurz gestreift werden; etwas genauer eingehen möchte Ref. aber auf die besonderen Vorkehrungen, die bei der Anlage dieser Bilder getroffen sind, um das Hauptziel zu erreichen, nämlich die schnelle Identifikation einer Linie ohne umständliche Messung zu ermöglichen. Zu diesem Zweck sind die 3 von jedem Spektrum reproduzierten, mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommenen Spektren eines bestimmten Elementes angeschlossen an ein Vergleichsspektrum des Eisenbogens. Die Lage einer bestimmten Linie relativ zu den in der Wellenlänge benachbarten Linien des Fe-Spektrums kann also ohne Messung durch einfache Betrachtung erkannt werden. Falls nun der Spektralanalytiker neben den von ihm aufgenommenen Spektren mit unbekannten, Linien ein Fe-Spektrum aufnimmt, so kann er aus dem Vergleich der Lage einer unbekannten Linie relativ zu den Eisenlinien auf seiner Originalplatte und der mit ihr evtl. zu identifizierenden Linie auf den Blättern des Atlas feststellen, ob die Wellenlängen wirklich übereinstimmen. Das läßt sich bei einiger Übung mit recht großer Sicherheit durchführen auch dann, wenn der lineare Maßstab der Originalplatte von dem des Atlasbildes stark abweicht. Sobald die Wellenlängenübereinstimmung sichergestellt ist, kann man meist aus dem Atlas die Wellenlänge der betreffenden Linie bis auf $^1/_{100}$ ÅE ablesen, denn die Wellenlängen der meisten Linien der einzelnen Elemente sind — und dies ist ein weiterer ganz wesentlicher Vorzug dieses Atlasses — auf den Blättern in deutlicher Schrift angegeben. Aber auch wenn die Wellenlänge einer Linie nicht direkt angegeben ist, kann man unter Hinzuziehung der schon früher von denselben Autoren herausgebrachten Atlanten des Eisenbogen- und Funkenspektrums, in denen die Wellenlängen aller Eisenlinien eingetragen sind, die Wellenlänge einer unbekannten Linie mit genügender Genauigkeit aus ihrer Lage relativ zu den Eisenlinien abschätzen.

Ref. möchte meinen, daß durch diese sehr geschickte Anordnung das angestrebte Ziel tatsächlich erreicht wird, und es ist daher keine Frage, daß dieser Atlas ein außerordentlich nützliches Hilfsmittel für die Arbeit des Spektralanalytikers darstellt. Zum Schluß soll nicht unerwähnt gelassen werden, daß in einem Begleittext eine genaue Beschreibung der Tafeln sowie Angaben über Aufnahmebedingungen, Elektrodenmaterial, Platten, Belichtungszeit usw. enthalten sind.

Als weitere Beilage enthält die große Mappe ein Wellenlängenverzeichnis der für spektralanalytische Untersuchungen wichtigen Linien der einzelnen Elemente unter besonderer Kenntlichmachung der sog. Restlinien.

Jeder Spektralanalytiker wird diesen Atlas bald als unentbehrliches Hilfsmittel bei seinen Untersuchungen schätzen lernen, aber auch der mit anderen Arbeiten beschäftigte Spektroskopiker wird denselben zu manchen Zwecken gut verwenden können. So ist zu hoffen, daß die außerordentlich mühsame, peinlich sorgfältige Arbeit, die die Verfasser bei der Herstellung dieses Werkes geleistet haben, sich bald lohnen wird.

W. Grotrian, Potsdam.

LÖWE, F., **Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente.** (2. Aufl. des Atlas der letzten Linien.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. 37 S. und 16 Lichtdrucktafeln. 15 cm × 22 cm. Preis RM 10.—.

Dieses Werk ist wie das vorstehend Besprochene von Gatterer und Junkes als Hilfsmittel für die Erlernung und Ausübung der chemischen Emissionsspektralanalyse gedacht. Unter „Analysenlinien" versteht man die Spektrallinien eines Elementes, welche zu seinem Nachweis am geeignetsten sind. Löwe beschränkt sich auf die Darstellung der Spektralgebiete, in welchen diese Analysenlinien liegen. Von jedem Element werden 2 solcher tadellos wiedergegebenen Spektren gegeben, eines mit viel Linien, ein zweites mit nur den intensivsten. So lernt man die relative Lage und Intensität der Linien kennen und eigene Aufnahmen auszuwerten. Die Tabelle ist ein bequemes Hilfsmittel bei der Durchmessung eines Analysenspektrums. Auf zwei Druckfehler sei hingewiesen: S. 12 Ag muß es 3382,9 (statt 3387,9) heißen, und die in allen Spektren (von der unreinen Kohle herrührenden) Linien 3933,7 und 3968,5 sind Ca, nicht Al.

Walther Gerlach, München.

BRIQUET (†), JOHN, **Internationale Regeln der Botanischen Nomenklatur.** (Angenommen von den internationalen Botanischen Kongressen zu Wien 1905, Brüssel 1910 und Cambridge 1930.) Dritte Ausgabe. Jena: G. Fischer 1935. XI, 151 S. 19 cm × 27 cm. Preis brosch. RM 7.—.

Die internationalen Regeln der Botanischen Nomenklatur, die bisher (1906 und 1911) der kürzlich verstorbene Genfer Botaniker J. Briquet herausgegeben hatte, werden unter Benutzung der Ergebnisse der Internat. Botaniker-Kongresse zu Cambridge (1930) und Amsterdam (1935) von H. Harms, Berlin, unter Mitwirkung von A. B. Rendle, London, und B. P. G. Hochreutiner, Genf, u. a. erneut bearbeitet. Grundsätzliche Änderungen wurden nicht vorgenommen. Die Regeln und Empfehlungen wurden etwa um ein Drittel vermehrt, um sie dem neuzeitlichen Stande der Forschung anzupassen und durch teilweise schärfere und ausführlichere Fassung für die Praxis brauchbarer zu machen. Besondere Berücksichtigung erfährt die Typenmethode, d. h. die Aufstellung nomenklatorischer Typen und weiter die Nomenklatur von Bastarden und insbesondere von Gartenpflanzen. Anhangsweise werden synonyme Gattungsnamen zusammengestellt und die weiterhin gültigen gekennzeichnet. Das 150 Seiten starke Bändchen wird so auch in Zukunft der technischen Sprache des systematischen Botanikers seine Dienste erweisen.

W. Lerche, Neapel.

Die Lebensbedingungen der Ackerunkräuter.

Der Ausfall an Ernteertrag durch die Unkräuter ist geradezu erschreckend: „Auf Grund eingehender Versuche wurden für die skandinavischen Länder Ertragseinbußen durch Unkräuter von jährlich 1254,75 Millionen Stärkewerten festgesetzt. Das macht bei einem Wert der Stärkeeinheit von nur 25 Rappen eine Summe von 313,68 Millionen Schweizerfranken. Für Deutschland wird nur bei den Feldfrüchten ein Verlust von 4641,56 Millionen Stärkewerten, oder von 1160,4 Millionen Schweizerfranken errechnet. Der kleinen Schweiz würden unter Zugrundelegung der in Skandinavien ermittelten Zahlen und der Ergebnisse der Anbaustatistik von 1926, wenn auch nur $^1/_4$ des schweizerischen Ackerlandes Unkrautschaden aufweist, durch die Un-

krautflora Ertragsverluste von 11,5 Millionen Stärkeeinheiten oder 2 875000 Franken entstehen. Es ist daher eine der Hauptaufgaben der Landwirtschaft, den Kampf gegen das Unkraut tatkräftig aufzunehmen, und wir erinnern uns mit v. RÜMKER an ein altes, rheinisches Sprichwort: *Das Unkraut speist mit dem Bauer aus einer Schüssel. Und es kann ihn, wenn es zu üppig gedeiht, am Sattwerden hindern*"[1].

Die große wirtschaftliche Bedeutung der Unkräuter hat eine reiche Literatur hervorgerufen. Unter den 289 von BUCHLI zitierten Literaturangaben finden sich über 50 speziell den Unkräutern gewidmete (30 von deutschen und österreichischen, 8 von schweizerischen, 5 von russischen, 4 von dänischen, 3 von nordamerikanischen und 1 von norwegischen Verfassern).

Die Lebensbedingungen seiner Ackerunkräuter, die Verhältnisse von Klima und Boden (Dispersität, Wasserkapazität, Wasserstoffionenkonzentration, Calciumcarbonatgehalt) untersuchte BUCHLI sehr eingehend. Eine ausführliche Tabelle über die Frequenz der 184 wichtigsten seiner 205 Arten von Ackerunkräutern ergibt auf Grund eingehender statistischer Untersuchungen folgende Gruppierung nach p_H-Wertklassen, eine Einteilung in „biologische Reaktionsgruppen":

I. Prozentual vorherrschend auf schwach sauern bis neutralen Böden vorgefunden: *Acidokline* Pflanzen (27 Arten. Darunter u. a.: Kleiner Ampfer [*Rumex acetosella*], Acker-Spörk [*Spergula arvensis*], Einjähriger Knäuel [*Scleranthus annuus*], Sumpf-Ruhrkraut [*Gnaphalium uliginosum*]).

II. Prozentual gleichmäßig bei schwach saurer, neutraler und alkalischer Reaktion des Bodens vorkommend: *Amphikline* Pflanzen (27 Arten. Darunter u. a.: Vogelknöterich [*Polygonum aviculare*], Hirtentäschel [*Capsella bursa pastoris*]).

III. Häufiger auf basischem als auf schwach saurem bis neutralem Boden auftretend: *Basikline* Pflanzen (25 Arten. Darunter u. a.: Ackersenf [*Sinapis arvensis*], Ackerwinde [*Convolvulus arvensis*], Löwenzahn [*Taraxacum officinale*]).

IV. Ganz vorherrschend auf basisch reagierenden Böden vorkommend: *Basiphile* Pflanzen (23 Arten. Darunter u. u.: Sonnenwendige Wolfsmilch [*Euphorbia helioscopia*], Rote Taubnessel (*Lamium purpureum*]).

Die weitgehenden Unterschiede in der Beurteilung der bodenzeigenden Eigenschaften derselben Pflanze bei 17 angeführten Autoren führt BUCHLI mit ARRHENIUS und LUNDEGARDH mit Recht auf die Tatsache zurück, daß die Verbreitung der Pflanzen eben nicht allein vom p_H-Wert der Standorte abhängig ist, sondern daß da zahlreiche Faktoren zusammenwirken, und auch das besonders von RÜBEL betonte Gesetz von der *Ersetzbarkeit der Faktoren* in Betracht zu ziehen ist. Trotzdem betont der Verfasser in allerdings sehr vorsichtiger Weise, „daß die Heranziehung gewisser Pflanzenarten zur Beurteilung der Bodenreaktion gewiß nicht ganz von der Hand gewiesen werden kann. Schon immer hat der Landwirt das Auftreten bestimmter Ackerunkräuter als Kennzeichen einer Reaktionsänderung, namentlich einer Bodenversäuerung betrachtet".

Es mag hier an das bekannte klassische Beispiel der Benützung einer „bodenzeigenden" Pflanze durch die Landwirte erinnert werden, das BRAUNGART erwähnt: in manchen Gegenden Deutschlands betrachten die Bauern das massenhafte Auftreten des kleinen Ampfers (*Rumex acetosella*, einer ausgesprochen „acidophilen" Pflanze) als Zeichen dafür, daß der Boden einer Kalkzufuhr bedarf.

Seine Resultate bezüglich der Reaktion der Böden in seinem nordostschweizerischen Untersuchungsgebiete legt BUCHLI in folgenden Erwägungen nieder, die hier wörtlich wiedergegeben werden sollen:

„Das untersuchte Ackerland der Dreifelderwirtschaft reagiert vorwiegend alkalisch: $^3/_4$—$^4/_5$ aller analysierten Felder sind alkalisch bis stark alkalisch, während weniger als $^1/_5$ neutrale bis schwach alkalische und nur rund $^1/_{20}$ neutrale bis schwach saure Reaktion zeigen. Saure und stark saure Böden haben wir keine beobachtet und solche werden im Dreifeldergebiet als Ackerland kaum angetroffen. Das Überwiegen der alkalischen Böden erscheint uns beim Betrachten der vorherrschenden Bodentypen auch selbstverständlich zu sein:

Es entfallen nämlich von unsern Böden 86,80% auf *Braunerdeböden*, die zum größten Teil neutral bis schwach alkalisch bis alkalisch reagieren. Sie zeigen keine Kolloidwanderung, sind aus einem Muttergestein mit mittlerem Kalkgehalt entstanden, weisen durch Calcium und andere Kationen adsorptiv gesättigte Gele und adsorptiv gesättigten Humus auf und besitzen eine reiche tätige Bakterienflora, welche einen raschen Abbau der organischen Substanz bedingt. Überdies wird das Getreideland mit Stallmist, Kalisalzen und Thomasmehl im allgemeinen reichlich gedüngt. Trotz unserem humiden Klima muß daher eine fortschreitende Degradation, d. h. eine Versäuerung der Braunerde-

[1] Obiges ist der Schlußsatz einer die Frage der Lebensbedingungen der Ackerunkräuter und ihrer Bekämpfung auf das gründlichste behandelnden, vor kurzem erschienenen Dissertation: MATH. BUCHLI, *Ökologie der Ackerunkräuter der Nordostschweiz*. Heft 19 der „Beiträge zur geobotanischen Landesaufnahme der Schweiz, herausgegeben von der Pflanzengeographischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft". Bern: Hans Huber 1936. 354 S. u. 10 Abbild. Preis geh. RM. 7.85.

Der Verfasser, Assistent an der eidgenössischen landwirtschaftlichen Versuchsstation in Oerlikon, Zürich, hat in vierjähriger Arbeit die Ackerunkräuter in den Kantonen Aargau, Zürich u. Schaffhausen studiert. Diese Gebiete eignen sich deshalb besonders zu diesem Studium, weil das dort herrschende Bodenbenützungssystem der „verbesserten Dreifelderwirtschaft" (Fruchtfolge entweder: Weizen/Roggen/Kartoffeln oder Weizen/Hafer oder Gerste oder Sommerweizen/Kartoffeln) infolge der ihm eigenen, relativ starren und einseitigen Fruchtfolge, und vornehmlich wegen der unmittelbaren Folge von Getreide auf Getreide und des Zurücktretens der Hackfrüchte und des Klees für die Entwicklung des Ackerunkrautes die günstigsten Lebensbedingungen bietet.

Die Ausführungen des obigen Artikels stützen sich vorwiegend auf BUCHLIS Arbeit. Durch ein reiches, sorgfältig nach pflanzensoziologischen Methoden gesammeltes und variationsstatistisch verwertetes Beobachtungsmaterial (205 Arten von Unkräutern auf 272 Standorten), durch eingehendes Studium der Bodenbedingungen nach modernsten Methoden, durch zahlreiche Versuche über Keimungsbiologie, durch gründliche Berücksichtigung aller Gesichtspunkte, durch eingehende kritische Benützung der reichen Literatur und praktische, zum Teil auf die Beobachtungen durchgebildeter Landwirte sich stützende Vorschläge zur Unkrautbekämpfung hat sich diese Dissertation zu einem förmlichen „Lehrbuch der Ackerunkrautkunde" ausgewachsen, dem Verfasser, seinem Lehrmeister Prof. VOLKART und seiner Arbeitsstätte (unter Direktor Dr. WAHLEN) zur Ehre gereichend.

böden der Dreifelderwirtschaft als ausgeschlossen betrachtet werden. Auch die vorhandenen *Humuscarbonatböden* oder *Rendzinen* des Tafeljura (4,40%) sind durch alkalische Reaktion charakterisiert. Sie sind aus einem kalkreichen Muttergestein hervorgegangen, dessen Kalkgehalt von Anfang an die Versauerung der Verwitterungsprodukte verhindert. Die noch übrig bleibenden 8,80% entfallen auf *Lößlehm-* und *lößlehmähnliche Böden*, die allerdings infolge stärkerer oder schwächerer Entkalkung gleichsam eine Degradierung und leichte Versauerung aufweisen."

Auf Grund von 272 Bestandsaufnahmen wird die Verbreitung, die Häufigkeit und der „Deckungsgrad" (Frequenz und Dominanz) der Unkräuter zahlengemäß angegeben, nach der Schätzungsmethode von BRAUN-BLANQUET, im Vergleich mit den Zahlen VOLKARTS in seiner Arbeit „Über Ackerbau und Ackerunkräuter im Gebirge".

Die höchsten Frequenzzahlen, also die größte Häufigkeit, zeigen folgende Arten: *Poa trivialis, Polygonum aviculare, Polygonum convolvulus, Chenopodium album, Ranunculus repens, Papaver rhoeas, Viola tricolor, Convolvulus arvensis, Galium aparine* und besonders *Myosotis arvensis*. (Gemeines Rispengras, Vogelknöterich, Windenknöterich, weißer Gänsefuß, kriechender Hahnenfuß, Feuermohn, Stiefmütterchen, Ackerwinde, Kleban, Ackervergißmeinnicht.)

Die höchsten Dominanzzahlen, also die größten Massenvegetationen, den größten Deckungsgrad zeigten: *Alopecurus agrestis, Poa trivialis, Polygonum hydropiper, Ranunculus repens, Papaver rhoeas, Vicia hirsuta, Chaerefolium silvestre, Convolvulus arvensis, Ranunculus ficaria* und *Agrostis spica venti*. (Ackerfuchsschwanz, gemeines Rispengras, Wasserpfefferknöterich, Kriechender Hahnenfuß, Feuermohn, behaarte Wicke, wilder Kerbel, Ackerwinde, Scharbockskraut, Ackerwindhalm.)

Die *biologischen Gruppen* der Unkräuter finden sich in folgenden Zahlen vertreten:

1. *Samenunkräuter:* 57,8% der Gesamtzahl, dominierend also auf dem Acker der „Kultursteppe", wie auch oft auf der „Natursteppe".

a) *Sommerannuelle*, im Sommer oder Herbst des Keimjahres nach der Samenreife eingehend: 58,8% der Samenunkräuter.

b) *Winterannuelle*, im Keimlingsstadium überwinternd und im Sommer oder Herbst des folgenden Jahres fruchtend und eingehend: 34,4% der Samenunkräuter.

c) *Zweijährige*, im Keimjahr eine Laubrosette entwickelnd, nur mit unterirdischen Teilen überwinternd, im folgenden Frühjahr frisch austreibend, im Sommer fruchtend und eingehend: 6,8% der Samenunkräuter.

2. *Mehrjährige bodenständige Unkräuter*, ohne ununterbrochene vegetative Vermehrung (besonders auf Wiesen heimisch): 17,5%.

3. *Mehrjährige Ackerunkräuter* mit dauernder vegetativer Vermehrung und Verbreitung (Wurzel-Unkräuter): 24,70%. Die vegetative Vermehrung findet statt durch unterirdische Stengelknoten, Zwiebeln und Zwiebelknospen, oberirdische Stengelausläufer, Adventivsprosse des Wurzelstocks, Wurzelausläufer.

Die Betrachtung der Frequenzverhältnisse ergibt u. a. das Ergebnis, daß unter den Samenunkräutern die „Winterannuellen" die größte Frequenz besitzen, da ihre Keimlinge mit der Wintersaat sich entwickeln und durch ihre fortgeschrittene Entwicklung im Frühjahr den dann erst keimenden „Sommerannuellen" überlegen sind. Gegenüber dem überwiegenden Vorherrschen der Samenunkräuter im Gebiet der Dreifelderwirtschaft ist es von Interesse, daß VOLKART und HAGER im Bündner Oberland, wo die sog. „Eggerten-Wirtschaft" herrscht (dasselbe Grundstück dient 3 Jahre als Ackerland, 7—10 Jahre als Wiesland nach natürlicher Berasung), viele „Wiesenunkräuter" fanden (mehrjährige bodenständige Arten).

Der wichtigste und allen Ackerkulturarten gemeinsame Faktor ist *„die Umlagerung des Bodens durch den Pflug"*. Nur 3 Klassen von Pflanzenarten können sich dadurch dauernd auf dem Acker halten:

1. Arten mit sehr tiefliegenden Ausläufern, die der Pflugschar entgehen (z. B. *Tussilago farfara, Cirsium arvense, Equisetum arvense* [gemeiner Huflattich, Ackerdistel, Ackerschachtelhalm]).

2. Arten mit oberirdischen und unterirdischen trotz Zerschneidung und Verschleppung ausschlagfähig bleibenden Dauerorganen (*Ranunculus repens, Ornithogalum umbellatum* usw. [Kriechender Hahnenfuß, doldiger Milchstern]).

3. Arten, die von einer Pflugfahrt zur anderen ihre ganze Entwicklung von der Keimung bis zur Samenreife durchmachen. Hierher gehören die Samenunkräuter; sie bilden im Ackerland den bleibenden Grundstock, während sie auf unseren natürlichen Beständen durch den Wettbewerb der ausdauernden Pflanzen zurückgedrängt werden.

Das verbreitetste Getreideunkraut der Nordostschweiz ist *Myosotis arvensis* (Ackervergißmeinnicht). Es wurde in 85% aller botanisch untersuchten Getreidefelder gefunden, dank seiner reichen Samenproduktion und seiner großen Anpassungsfähigkeit, indem es sowohl winterannuell als sommerannuell oder zweijährig sein kann. In $^3/_4$ aller untersuchten Felder kommen u. a. *Ranunculus repens* und *Poa trivialis* (Kriechender Hahnenfuß und gemeines Rispengras) vor, beide reichlich vegetativ sich vermehrend. Die stärkste „Dominanz" (Massenvegetation) zeigt *Agrostis spica venti* (der Ackerwindhalm), dank seiner ausgiebigen Samenproduktion, dem großen im Boden liegenden Samenvorrat, seiner raschen Keimung und Entwicklung.

Als *Anthropochoren*, durch Einwirkung des Menschen verbreitete Pflanzen, werden die 205 Ackerunkräuter nach der von NAEGELI und THELLUNG ausgebauten Klassifizierung RIKLIS in folgende Rubriken verteilt:

1. *Archaeophyten* (Altunkräuter), schon in prähistorischer Zeit bei uns ständig auftretend, ursprünglich aber nirgends bei uns wildwachsend (91 Arten).

2. *Apophyten* (Abtrünnige), ursprünglich wild an natürlichen Standorten vorkommend, nachträglich in die Äcker übergehend (87 Arten).

3. *Ergasiophygophyten* (Kulturflüchtlinge), ausländische Kulturpflanzen, die auf Äckern verwildern (9 Arten).

4. *Epökophyten* (Ansiedler), in neuerer Zeit *nur* an künstlichen Standorten auftretend (6 Arten).

5. *Ephemerophyten* (Ankömmlinge), nur vereinzelt und vorübergehend auftretend (5 Arten).

Für die *Getreidefelder* typisch sind: *Centaurea cyanus, Agrostemma githago, Legousia speculum Veneris, Vicia hirsuta* u. *V. tetrasperma* (Kornblume, Kornrade, Venus-Frauenspiegel, behaarte und viersamige Wicke); die *Hackkulturen* (Kartoffelfelder) zeigen dagegen vornehmlich *Stellaria media, Euphorbia helioscopia, Chenopodium album* (mittlere Sternmiere, sonnenwendige Wolfsmilch, weißer Gänsefuß).

Die *Keimungsbiologie* der Ackerunkräuter ist ein tief eingreifender Faktor. Die quantitative Samenproduktion ist oft sehr groß: KERNER fand an einer Pflanze von *Sisymbrium Sophia* 730000 Samen, CHREBTOW bei *Artemisia vulgaris* bis 143406, bei *Erigeron*

canadense bis 115700 Samen. Auf einem mannshohen Exemplar des schwarzen Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*) fand Referent etwa 960000 Samen. Davon waren nach einer Untersuchung in der Zürcher Samenkontrollstation etwa 320000 keimfähig. Angenommen, alle würden keimen und sich wieder so verhalten, so wäre nach 3 Jahren jeder Quadratfuß der festen Erde der ganzen Welt mit je 20 Exemplaren von Bilsenkraut besetzt!

„Der Großteil der erzeugten Samen ruht im Ackerboden." Der *Gehalt des Ackerbodens an Unkrautsamen* und ihre Keimfähigkeit wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Im Boden der Winterroggenfelder Rußlands fand MALZEW pro Quadratmeter Fläche 84000 Samen, BUCHLI in seinem Gebiet 23550 Samen. Es wurde jeweilen ein Bodenstück von $^1/_4$ qm Fläche und 25 cm Dicke ausgebreitet unter günstigen Keimungsbedingungen und die Keimlinge ausgezählt und bestimmt. Auf 4 Kartoffelfeldern fand Verf. im ganzen auf je 2 qm Fläche 4052 aufgegangene Unkrautkeimlinge von 84 Arten, davon stammten 70% von Samenunkräutern, 5,9% von mehrjährigen Bodenstauden, nur 23,9% von Wurzelwanderern; in 4 Winterweizenfeldern fanden sich 2675 Keimlinge von 56 Arten, in 4 Winterroggenfeldern 1631 Keimlinge von 54 Arten. Die Untersuchung auf Samen (nicht auf Keimlinge) nach einer anderen Methode ergab auf $^1/_2$ qm bis 60 cm Tiefe auf einem Roggenfeld 22125 Samen von 15 Arten (daneben 7125 unbestimmbare).

Es wird dann ein Vergleich angestellt zwischen der Zahl der im Boden eingelagerten Unkrautsamen und der daraus entwickelten Triebe, die in gründlicher Weise auf den Kartoffelfeldern, den Winterweizen-, Winterroggen- und Sommerweizenfeldern gezählt wurden. Es ergab sich, daß von den auf dem Felde produzierten, ausgestreuten und bis zu einer Tiefe von 20 cm eingelagerten Unkrautsamen während einer Beobachtungsdauer von 3 Jahren annähernd *nur der sechszehnte bis einundzwanzigste Teil keimt*. „Diese Erscheinung erklärt auch den im Vergleich zur Samenproduktion geringen Unkrautbestand der Ackerfelder. Es darf angenommen werden, daß $^2/_3$ der keimfähigen Unkrautsamen des Ackerlandes durch die Konkurrenz der Kulturpflanzen und durch die Kulturmaßnahmen der Menschen in ihrer Keimung gehemmt, als Keimling und Pflanze oder schon als Same zerstört werden."

Über die *Erhaltung der Keimfähigkeit* der Unkrautsamen im Boden liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Sie ergeben, daß die Keimfähigkeit teilweise relativ lange Zeit erhalten bleibt: Goss fand z. B. nach 20jähriger Lagerung noch 51 von 107 vergrabenen Samenarten keimfähig. Verschiedene Arten verhalten sich oft sehr verschieden: Die Samen von *Agrostemma Githago* (Kornrade) z. B. gingen im Boden innerhalb eines Jahres zugrunde, *Chenopodium album*, *Plantago lanceolata* (weißer Gänsefuß, Spitzwegerich) dagegen bewahren jahrelang ihre Keimfähigkeit. Der Einfluß der Tiefenlage der Samen im Boden wurde von BUCHLI eingehend untersucht: er fand bei Kartoffelfeldern eine Zunahme des Gehaltes an keimfähigen Samen mit der Tiefe, bei Weizenfeldern dagegen enthalten die oberflächlichen Schichten mehr keimfähige Samen: das hängt mit der Bearbeitung zusammen. Auf den Weizenkulturen finden die Unkräuter günstigere Bedingungen, durch die längere Vegetationszeit, die längeren Zwischenintervalle der einzelnen Bodenbearbeitungen, die Schutzwirkung der Weizensaat gegen Kälte, Austrocknung und Zerstörung durch kulturtechnische Maßnahmen.

Die auffallende Zunahme an keimfähigen Unkrautsamen auf Kartoffelfeldern von der vorausgehenden Roggenernte (August) bis zur Kartoffelpflanzung im April des folgenden Jahres wird auf die Zufuhr von Samen durch Stallmist und Jauche zurückgeführt. DORPH-PETERSEN fand in 100 kg frischem Stallmist bis 994 keimfähige Unkrautsamen.

In eingehender Weise wurden durch Keimungsversuche und Zählung von Unkrautkeimlingen während 3 Jahren von je 1,08 qm auf zahlreichen Feldern im Herbst, Winter und Frühjahr die Keimungszeiten ermittelt und darnach die Unkrautarten in folgende „Keimgruppen" eingeordnet: 1. *Herbstkeimer*; 2. vorwiegend *Herbst- und Frühjahrskeimer*; 3. *Herbst-, Winter- und Frühjahrskeimer*; 4. vorwiegend *Winter- und Frühjahrskeimer*; 5. *Frühjahrskeimer*.

Die 3 Hauptlebensfunktionen des Samenkorns: Keimfähigkeit, Keimreife und Keimung werden in ihrer Beeinflussung durch Feuchtigkeit, Sauerstoff, Licht, Temperatur (namentlich in dem wichtigen Wechsel von Kälte und Wärme), Bodenbedeckung, Schutz durch die Kulturpflanze behandelt und bei 19 Arten sehr eingehend unter Berücksichtigung der schon vorliegenden Resultate anderer besprochen, bei *Vicia hirsuta* (behaarte Wicke) noch durch Versuche geprüft, wobei speziell der Einfluß der Saattiefe, des Frostes, intermittierender Temperaturen und der Kalkzugabe untersucht wurden. Es würde zu weit führen, hier die Einzelresultate aufzuführen.

Die Ackerunkräuter zeigen in ihrem Lebensrhythmus vielfach eine Anpassung an die Kulturpflanzen, bevorzugen solche, die ihnen gestatten, ihren Zyklus zu vollenden. Verfasser betont, daß viele Anpassungen und die regelmäßige Vergesellschaftung wohl auf Auslese von erblichen Kleinmutationen beruhe.

Als *„Praktische Maßnahmen der Unkrautbekämpfung"* werden empfohlen: 1. *Änderung der Fruchtfolge* durch Einschiebung einer mehrjährigen Kleegras- und Luzernekultur, welche das Gedeihen der Ackerunkräuter verhindert. Auch die „unkrautsäubernde Kraft" der Wintergerste und des Winterroggens (die durch Keimlingszählungen bestätigt werden) sollte mehr ausgenützt werden. 2. Vorbeugende, *prophylaktische Maßregeln:* Reinlichkeit auf Hof und Acker, Verwendung von unkrautfreiem durch kombinierte Saatreinigungsmaschinen gereinigtem Saatgut und von altem Stallmist, während der samenreichere frische Stallmist zu vermeiden ist; Vermeidung der gefährlichen Kompostdüngung und Reinigung auch der Ackerraine, Straßenränder und Grabenufer vom Unkraut, Verhinderung des Reifens und Absamens der Unkrautsamen auf dem Felde durch rechtzeitiges Hacken, Jäten, Abschneiden, Eggen, Unterpflügen und Bestreuen und Bespritzen der Ackerunkräuter mit chemischen Mitteln. Rasche Zerstörung der im Boden gelagerten Samen und Regenerationsteile der Unkräuter wird durch die Stoppelbearbeitung mit der untiefen Schälfurche und der folgenden kurzen Brache (3 bis 4 Wochen) bewirkt. Die Keimlinge der Schälfurche werden dann im Herbst durch die Saatfurche bei folgendem Wintergetreide, und durch die Winterfurche bei Sommergetreide und Hackfrüchten in der Tiefe zum Ersticken gebracht und dort von den zellulosezersetzenden Bakterien abgebaut. — Endlich: Herstellung eines gesunden, tätigen, garen, nährstoffreichen Ackerbodens, der durch reichen Gehalt an cellulose- und pektinvergärenden Bakterien im Kampfe gegen die im Boden ruhenden Samen ein großer Helfer ist. C. SCHRÖTER.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie

Von

Alwin Mittasch

Dr. phil., Dr.-Ing. e. h., Dr. d. Landw. e. h., Heidelberg

VIII, 65 Seiten. 1936. RM 3.60

Inhalt: Einleitung. — **I. Geschichtliche Grundlage.** Berzelius' und W. Ostwald-Katalysedefinition (1835—1888). — **II. Stofflichkeit der Katalyse.** Unübersehbare Mannigfaltigkeiten. Kleine Ursachen — große Wirkungen. Katalyse in Kolloidprozessen. Schwierigkeiten in der Erkennung von Biokatalysen. — **III. Spezifität und Richtungssinn.** Der Katalysator richtet und lenkt. Wesen und Bedeutung der Autokatalyse, insbesondere in Assimilation und Wachstum. — **IV. Mehrstoffkatalysatoren und Trägerwirkung.** Aktivierung, Vergiftung und Kompensierung. Überadditiv ganzheitliches Zusammenwirken. Besonderheiten der Biokatalyse. — **V. Katalysatorstruktur.** Irreversible Strukturänderungen. — **VI. Reaktions-Chemismus der Katalyse.** Zwischenreaktionen und Zwischenzustände. Geschwindigkeit katalytischer Prozesse und ihrer Teilakte. Katalysatorwirkung als „bilanzfreier Impuls". Komplexe Katalysen. Stoffliche Induktion durch Reaktionskoppelung. — **VII. Verbreitung der Biokatalyse in Stoffwechsel und Formbildung.** Enzyme — Hormone, Wuchsstoffe und Vitamine. Biokatalysatoren in Vererbung und Entwicklung. Krankheiten können auf Fehlkatalysen beruhen. Katalyse im Dienste stofflicher Reizwirkung. Polarität von Katalysator und Substrat. — **VIII. Sinn und Grenzen der Katalyse.** Der Katalysator zeitigt nur Einzelwirkungen. Obergesetzlichkeit des Lebens. — Schluß. — Anmerkungen. — Zeittafeln. — Namenverzeichnis.

Von Dr. Alwin Mittasch erschien früher:

Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen.

X, 126 Seiten. 1935. RM 5.70

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Unkräuter im Ackerbau der Neuzeit

Biologische und praktische Untersuchungen

Von

Emil Korsmo

Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Norwegen, Leiter der staatlichen wissenschaftlichen und praktischen Versuche sowie biologischen Forschungen über Unkraut und dessen Bekämpfung

Nach dem norwegischen Manuskripte des Verfassers
herausgegeben von

Dr. H. W. Wollenweber

Regierungsrat, Mitglied der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Berlin-Dahlem

Mit 470 Abbildungen. IX, 580 Seiten. 1930. RM 59.40; gebunden RM 62.64

Inhaltsübersicht:

Einteilung und Wachstumsbereich der Unkräuter. Einteilung der Unkräuter in biologische Gruppen. Samenunkräuter. Mehrjährige bodenständige Unkräuter. Unkräuter mit dauernder vegetativer Vermehrung und Verbreitung. — Wachstumsbereich der Unkräuter. Unkräuter auf sommerfruchttragenden Äckern. Unkräuter auf künstlich angelegten Wiesen. Unkräuter auf natürlichen Wiesen und Weideplätzen. Unkräuter auf Wegen, Eisenbahnstrecken u. a. Unkräuter an Zäunen, Hecken u. a.

Unkrautschadwirkungen. Verdrängung der Nutzpflanzen. Lichtentzug der Pflanzen. Nährstoffentzug aus dem Boden. Entzug von Bodenfeuchtigkeit. Herabsetzung der Bodenwärme. Störung von Entwicklung und Reife der Nutzpflanzen. Förderung von Pilz- und Insektenangriffen. Verunreinigung und Durchsetzung der Ackerkrume mit Ausläufern. Ihre Lebensweise als Schmarotzer. Vergiften der Ernte. Herabsetzung des Ertragswertes. Beeinträchtigung des äußeren Eindrucks.

Fortpflanzungs- und Verbreitungsweise der Unkräuter. Fortpflanzungsweise. Verbreitungsweise. Samenverbreitung. Unreines Saatgut. (Saatkorn. Wiesensamen [Grassamen]). Samenausfall am Standort beim Ernten und Einfahren. Dreschabfälle. Spreu. (Kornspreu. Spreu von Wiesensamen.) Heubodenkehricht. Strohfutter. Kleie. Reinigungsabfälle von Großmühlenbetrieben. Dünger. (Frischer oder wenig vergorener Stalldünger. Kompost- und Mischerde.) Vögel. Wind. Gemeinsame Benutzung von Dreschmaschinen und Samenreinigungseinrichtungen. Ackergeräte. Erzeugnisse der Pflanzenschulen. Gebüsche, offene Gräben, Feldwege, Straßen, Eisenbahndämme, verwahrloste Grundstücke und Schutthalden. Verbreitung durch ober- oder unterirdische vegetative Fortpflanzungsorgane. Selbstverbreitung der Unkräuter. Verschleppung durch Ackergeräte. Verschleppung mit unreinem Boden.

Keimfähige Unkrautsamen und fortpflanzungsfähige Unkrautwurzeln im Nutzland. Keimfähige Unkrautsamen im Nutzland. Fortpflanzungsfähige Unkrautwurzeln im Nutzland.

Unkrautarten. Samenunkräuter. Einjährige Unkräuter. Überwinternde Unkräuter. Einjährige, auch winterannuelle Unkräuter. Ein- bis zweijährige Unkräuter einschließlich der Schmarotzer. Ein- bis zweijährige Unkräuter. Halbschmarotzer. Schmarotzer. Zweijährige Unkräuter.

Mehrjährige bodenständige Unkräuter. Unkräuter mit Faserwurzeln. Unkräuter mit Wurzelstock. Unkräuter mit Pfahlwurzel. Vegetative Vermehrungsfähigkeit durch Brutknospen in der Wurzelrindenschicht. Vegetative Vermehrungsfähigkeit aus Vertiefungen in der Wurzelrindenschicht. Vegetative Vermehrungsfähigkeit aus der äußeren Zellschicht (Perizykel) des Zentralzylinders.

Mehrjährige ausdauernde Unkräuter mit anhaltender vegetativer Vermehrung und Verbreitung (wurzelwandernde Unkräuter). Unkräuter mit vegetativer Vermehrung durch liegende, kriechende, wurzelschlagende Stengel (oberirdische Ausläufer). Unkräuter mit vegetativer Vermehrung durch unterirdische Knollen. Unkräuter mit unterirdisch-vegetativer Vermehrungsfähigkeit z. B. durch nährwurzelartige Ausläufer der Pfahlwurzel, vegetative Sprosse vom Wurzelhalse, Spaltung des Wurzelkopfes bzw. durch Zwiebeln, Zwiebelknospen usw. Unkräuter mit vegetativer Vermehrungsfähigkeit durch Ausläufer. Ausläufer mit Faserwurzelbündeln; Muttersproß mit Faserwurzel. Ausläufer mit Pfahlwurzeln oder Faserwurzelbündeln; die Wurzel des Muttersprosses eine mehr oder minder verzweigte Pfahlwurzel. Unkräuter mit schwachen, einzelnen oder in Bündeln angeordneten Faserwurzeln an Gliederknoten der vermehrungsfähigen Ausläufer; die Wurzel des Muttersprosses eine Faserwurzel. Gefäßkryptogamen. Unkräuter mit vegetativer Vermehrung und Verbreitung durch unterirdische, meist tiefliegende, erdstengelartige Ausläufer. Unkräuter mit Wurzelausläufern. Wurzelwandernde Unkräuter mit tiefgreifenden Pfahlwurzeln, in denen an verschiedener Tiefe der Ackerkrume ungleichmäßige, meist fadendünne Wurzelausläufer entstehen. Sowohl Pfahlwurzeln als auch Ausläufer sind dicht mit Brutknospen besetzt, die wiederum neue Laubsprosse, Ausläufer und tiefgreifende Wurzeln hervorbringen. Moose. Die chemische Zusammensetzung einiger Unkräuter.

Abwehrmaßnahmen gegen Unkräuter. Vorbeugende Abwehrmaßnahmen. Fruchtwechsel. Verwendung guten, geeigneten, reinen Saatgutes. Saatkorn. Güte, Auslese verfahren. Beizverfahren. Wiesensamen. Vernichtung der Keimfähigkeit von Unkrautsamen in Dresch- und anderen Abfällen vor deren Verwendung. Verwendung unkrautfreien Düngers. Förderung kräftigen Pflanzenwuchses. — Direkte Abwehrmaßnahmen. Herbstbearbeitung des Ackers. Behandlung des Stoppelfeldes mit Egge und Schälpflug. Pflügen des Ackers im Herbst. Frühjahrsbearbeitung des Ackers. Abwehrmaßnahmen gegen Samenunkräuter im aufwachsenden Getreide. Behandlung mit Unkrautegge. Bespritzen oder Bestreuen mit Chemikalien. Allgemeiner Überblick. Äußere, die Wirkung der Chemikalien beeinflussende Selbstschutzmittel der Pflanzen. (Die schützende Wachsschicht. Die schützende Behaarung. Die schützende Gestalt und Stellung der Blätter. Der Wachstumspunkt.) Fahrbare Spritzen. (Selbsttätig wirkende fahrbare Spritzen. Fahrbare Spritzen mit handbetriebenen Pumpen. Durch Pferdekraft angetriebene fahrbare Spritzen, deren Streueinrichtung durch einen Verstäuber ersetzt wird.) Handbetriebene Unkrautspritzen. (Die Karrenspritze. Rückenspritzen. Selbsttätig wirkende Spritzen. Die Deidesheimer Ausführungsform. Rückenspritzen mit Kolbenpumpen.) Bespritzen mit Eisenvitriollösung. Bespritzen mit verdünnter Schwefelsäure. Bespritzen mit verdünnter Salpetersäure. Bespritzen mit Raphanit. Bestreuen mit Kalkstickstoff. Bestreuen mit Hederichpulver. Bestreuen mit Staub-Kainit. Behandlung mit Unkrautegge vor und Bespritzen nach Auflaufen der Saat. Jäten und Hacken der Äcker. Unkrautbekämpfung bei Hackfrüchten. Reinhaltung der Kartoffeläcker. Reinhaltung von Wurzelfruchtäckern. Brache. (Kammbrache. Flachbrache. Vollbrache. Halbbrache. Herbstbrache.) Abwehrmaßnahmen gegen Unkraut auf Wiesen. Moosbekämpfung auf Wiesen. Verwendung unkrautvernichtender Chemikalien auf Gartenwegen u. ä. Maßnahmen gegen Verkrautung von Teichen u. ä.

Zusammenfassung einiger norwegischer Versuchsergebnisse über Unkrautbekämpfung während der Wachstumszeit. Sommergetreideversuche. Kartoffelversuche. Wurzelfruchtversuche.

Schlußbemerkungen. Literaturverzeichnis. Sachverzeichnis der beschriebenen Unkräuter (lateinisch-deutsch-englisch), aufgeführten Schadinsekten und Pilze sowie Chemikalien und Geräte zur Abwehr bzw. Bekämpfung der Unkräuter.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder angezeigten Bücher sind durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

Hierzu zwei Beilagen vom Verlag ***Julius Springer.***

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. DA. III. Vj. 3100. — Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Printed in Germany